

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Miriam Koppel

Mo<sub>2</sub>C-st sünteesitud süsinike karakteriseerimine gaasisorptsiooni analüüsiga ja vesiniku difusiooni uurimine kvaasielastse neutronhajumise meetodiga

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad: Riinu Härmas, M.Sc

Rasmus Palm, Ph.D

Tartu 2019

Mo<sub>2</sub>C-st sünteesitud süsinike karakteriseerimine gaasisorptsiooni analüüsiga ja vesiniku difusiooni uurimine kvaasielastse neutronhajumise meetodiga

Vesinik on huvipakkuv alternatiiv fossiilsetele kütustele, sest vesiniku oksüdeerumisel ei eraldu saasteaineid. Vesiniku kasutuselevõtu puhul on peamiseks probleemiks selle transport ja hoiustamine. Üks võimalik lahendus vesiniku hoiustamiseks on füüsikaline adsorptsioon poorsetes süsinikmaterjalides. Karbiididest sünteesitud süsinikmaterjalid on huvipakkuvad, sest nende poorset struktuuri saab laias ulatuses sünteesitemperatuuri valikuga varieerida. Viiel erineval temperatuuril (600 °C-1000 °C) Mo<sub>2</sub>C-st sünteesitud süsinikmaterjalidele tehti gaasisorptsiooni analüüs, mille käigus mõõdeti nelja erineva gaasiga (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>) isothermid ning arvutati eripind ja poorijaotused. Tulemuseks saadi, et sünteesitemperatuuri suurenemisel mikropooride osakaal ja eripind vähenevad.

900 °C juures Mo<sub>2</sub>C-st sünteesitud süsinikus uuriti vesiniku liikuvust (difusiooni) kvaasielastse neutronhajumise meetodiga kuuel temperatuuril ja kolmel vesiniku kogusel. Tulemuseks saadi, et madalatel temperatuuridel on vesinik poorides veeldunud ning temperatuuri tõustes difusioonikoefitsiendid suurenevad. Kui vesiniku kogus on suhteliselt väike, siis koguse suurenedes difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ja maksimaalne difusioonikoefitsient suurenevad, kuid suurematel vesiniku kogustel need enam märkimisväärselt ei muutu. See tähendab, et materjal on saavutanud maksimaalse täitumisastme.

Märksõnad: vesinik, vesiniku hoiustamine, vesiniku difusioon, kvaasielastne neutronhajumine, karbiidset päritolu süsinik, gaasisorptsioon

CERCS kood: P400 Füüsikaline keemia

Gas sorption analysis of Mo<sub>2</sub>C derived carbon materials and quasi-elastic neutron scattering study of hydrogen diffusion

The oxidation of hydrogen produces no pollutants. This makes hydrogen a highly preferable fuel in comparison to fossil fuels. At the moment, the transportation and storage of hydrogen are the limiting problems of using hydrogen as a fuel. One method of hydrogen storage is the physical adsorption of hydrogen at porous carbon. The advantage of carbide-derived carbons as hydrogen carriers is the possibility to control the porous structure of carbon by varying the synthesis temperature. The porous structure of five Mo<sub>2</sub>C derived carbons synthesized at different temperatures (ranging from 600 °C to 1000 °C) was investigated with gas sorption analysis. Isotherms were measured with four different gases (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>) and thereafter specific surface areas and pore size distributions were calculated. It was established that the increase in carbon synthesis temperature caused the decrease of micropore volume and specific area.

The mobility (diffusion) of hydrogen in Mo<sub>2</sub>C derived carbon synthesised at 900 °C was studied at six different temperatures and at three different amounts of hydrogen at the adsorbent. It was established that at low temperatures adsorbed hydrogen was liquefied in the pores and the diffusion coefficients of hydrogen increased with temperature. At low amounts of hydrogen, the increase in the amount of adsorbed hydrogen also increased the activation energy and maximal diffusion coefficient, but the increase in the amount of hydrogen at relatively high amounts of hydrogen did not remarkably change the activation energy and maximal diffusion coefficient. It was concluded that when the amount of hydrogen is relatively high, the material is saturated with adsorbed hydrogen.

Keywords: hydrogen, hydrogen storage, hydrogen diffusion, quasi-elastic neutron scattering, carbide-derived carbon, gas sorption

CERCS code: P400 Physical chemistry

# Sisukord

Kasutatud lühendid.....	5
Sissejuhatus .....	6
1. Kirjanduse ülevaade .....	7
1.1. Vesiniku hoiustamine mikropoorsetes materjalides .....	7
1.2. Vesiniku difusioon.....	7
1.3. Gaaside sorptsioon.....	8
1.3.1. Isotermi tüübid .....	8
1.3.2. Lämmastiku, argooni, süsihappegaasi ja vesiniku adsorptsiooniisotermide võrdlus	9
1.4. Neutronmõõtmiste eelised .....	10
1.4.1. Neutronite hajumise meetod.....	10
1.4.2. Kvaasielastse neutronhajumise meetod.....	13
1.5. Varasemad uuringud .....	15
2. Eksperimentaalne osa.....	17
2.1. Karbiidset päritolu süsinike süntees .....	17
2.2. Gaaside adsorptsioon.....	17
2.2.1. Eripinna ja pooride suurusjaotuse arvutamine .....	17
2.2.2. Gaasisorptsiooni analüüs .....	18
2.3. Kvaasielastne neutronhajumine .....	22
2.3.1. Metoodika.....	22
2.3.2. Andmetöötlus .....	23
2.3.3. Tulemuste analüüs.....	26
Kokkuvõte .....	30

Kasutatud kirjandus.....	32
Gas sorption analysis of Mo <sub>2</sub> C derived carbon materials and quasi-elastic neutron scattering study of hydrogen diffusion .....	35
Lisad .....	38
Lisa 1. Vesiniku laadismirõhule vastava adsorbeerunud vesiniku koguse arvutamine .....	38
Lisa 2. Vesinikult mõõdetud dünaamilised struktuurifaktorid erinevatel temperatuuridel ja vesiniku kogustel.....	40
Lisa 3. Lorentzi jaotuse poollaiuse poolel kõrgusel ehk $I(Q)$ ja Singwi-Sjölanderi mudeli lähendamisel saadud kõverad temperatuuridel 50 - 100 K erinevatel vesiniku kogustel .....	41

## Kasutatud lühendid

2D-NLDFT-HS – *Two Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface* – Kahedimensionaalne mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria heterogeense pinnaga materjalide jaoks

ASAP 2020 – *Accelerated Surface Area and Porosity System*

BET – Brunauer-Emmet-Teller

CG – *Carbon aerogel* – Süsinikaerogeel

EISF – *Elastic Incoherent Structural Factor* – Elastne mittekoherentne struktuurifaktor

PFAC – *Polyfurfuryl alcohol-derived activated carbon* – Polüfurfurüülalkoholist sünteesitud aktiveeritud süsinik

QENS – *Quasi-Elastic Neutron Scattering* – Kvaasielastne neutronhajumine

SAIEUS – *Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines* – Integraalse adsorptsioonivõrrandi lahendamise meetod pooride suurusjaotuse arvumiseks

STP – *Standard temperature and pressure* – Standardne temperatuur ja rõhk (0 °C ja 1 bar)

TOF – *Time-of-flight* – Lennuaeg

UMC – *Ultramicroporous carbon* – Ultramikropoorne süsinik

XRD – *X-ray Diffraction* – Röntgendifraktsioon

## Sissejuhatus

Inimkonna energiatarbimine on järjest suurenenas ning seetõttu on väga oluline leida alternatiive taastumatutele fossiilsetele kütustele. Vesinik on huvipakkuv gaas energia efektiivseks salvestamiseks, sest erinevalt fossiilsetest kütustest ei eraldu vesiniku oksüdeerumisel saasteaineid ning süsinikdioksiidi, vaid eraldub vesi [1]. Kuigi vesinik on oksüdeerumissaaduste poolest keskkonnasõbralikum kui fossiilsed kütused, piirab selle kasutuselevõttu probleemne hoiustamine ja transport. Kuna vesinik on väikese tihedusega gaas, on selle tiheduse ning seega ka energiatiheduse suurendamiseks vaja väga kõrget rõhku ja/või väga madalat temperatuuri, mis on aga ohtlik ja kulukas [2]. Erinevad võimalused vesiniku hoiustamiseks on gaasi kokkusurumine, veeldamine, salvestamine seotuna keemilise sidemega (näiteks metanoolina), keemiline salvestamine hüdriidides ja gaasi adsorptsioon poorses materjalis [1].

Vesiniku hoiustamine poorses materjalis on perspektiivikas, sest füüsikaline adsorptsioon on kiire, pöörduv ning suhteliselt ohutu protsess [1]. Poorsed süsinikud on laialt levinud, keemiliselt inertsed ja suhteliselt odavad materjalid ning teatud poorsusega süsinikud on sobivad materjalid vesiniku hoiustamiseks. Karbiididest sünteesitud süsinikud on suure eripinnaga materjalid, mille struktuuri on algmaterjali ja sünteesiprotsessi valikuga võimalik suures osas varieerida [3].

Selles töös uuriti erinevatel fikseeritud temperatuuridel ( $600 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) molübdeenkarbiidist ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) sünteesitud süsinike poorset struktuuri erinevate gaasidega selleks, et määrata usaldusväärselt nende materjalide poorsust ja poorsuse mõju vesiniku hoiustamise võimele. Selleks mõõdetakse adsorptsiooniisotermid nelja erineva gaasiga ( $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2$ ). Adsorptsiooniisotermide põhjal arvutati materjalide pooride suurusjaotused ja eripinnad. Lisaks uuriti vesiniku difusiooni ühes süsinikmaterjalis ( $\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$ ) kvaasielastse neutronhajumise meetodiga. Arvutati materjalis vesiniku difusiooniprotsessi iseloomustavad parameetrid (difusioonikoefitsient, difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia jne).

## **1. Kirjanduse ülevaade**

### **1.1. Vesiniku hoiustamine mikropoorsetes materjalides**

Süsinikmaterjalid on väikese tiheduse ja suure eripinnaga keemiliselt stabiilsed materjalid, mistõttu nad sobivad vesiniku adsorbeerimiseks [1]. Karbiididest sünteesitud süsinikud on perspektiivikad materjalid, sest nende struktuur sõltub lähtekarbiidist. Lisaks algmaterjali valikule on poorsust võimalik mõjutada ka sünteesitemperatuuriga [4].

Vesiniku füüsikaline adsorptsioon poorses süsinikmaterjalis on kiire, pöörduv ja suhteliselt ohutu meetod vesiniku hoiustamiseks. Ohutu, sest võrdväärne kogus vesinikku on võimalik hoiustada madalamatel rõhkudel ja kõrgematel temperatuuridel võrreldes vastavalt rõhu all hoiustamise ja vesiniku veeldamisega. Seetõttu sobivad teatud omadustega süsinikmaterjalid hästi vesiniku hoiustamiseks. Samas on süsinike vesiniku ja teiste gaaside hoiustamise võime laiatarbelise kasutuse jaoks veel liiga madal [5]. Ameerika Ühendriikide Energeetika-ministeerium on seadnud 2020. aastaks eesmärgiks töötada välja materjal, mis suudab massi järgi kanda 4,5 % vesinikku [6]. Materjalis olev vesiniku kogus määratakse enamasti 77 K juures rõhul 1 bar, mille tulemusena on saadud vesiniku koguseks materjalis 3 mass% [7].

Makropoorides, mille läbimõõt on üle 50 nm, adsorbeerub vesinik süsinikule vaid ühe kihina, samas mikropoorides, mille läbimõõt on alla 2 nm, adsorbeerub vesinik mitme kihina või lausa kondenseerub. Seetõttu sobivad vesiniku hoiustamiseks paremini mikropoorsed süsinikud [5]. Mida suurem on materjali eripind ning mikropooride ruumala (ehk mida rohkem on mikropoore), seda rohkem gaasi saab sellesse materjali hoiustada [1].

### **1.2. Vesiniku difusioon**

Aine difusioon on aine kandumine kõrgema kontsentratsiooniga piirkonnast madalama kontsentratsiooniga piirkonda keemiliste potentsiaalide erinevuse või soojusliikumise tulemusena [8]. Mikroskoopilises skaalas saab kirjeldada difusiooni järjestikuliste hüpetena, kus hüpete vahel on molekul või aatom liikumatult paigal. Seda protsessi kirjeldavad hüppe difusiooni mudelid [9]. (vt ptk. 1.4.2.)

Difusioonikoefitsiendi sõltuvust temperatuurist kirjeldab võrrand 1, mida nimetatakse Arrheniuse tüüpi difusioonivõrrandiks [8].

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

kus  $D$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) on difusioonikoefitsient,  $D_0$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) on maksimaalne difusioonikoefitsient, mis on difusioonikoefitsient lõpmatult kõrgel temperatuuril,  $E_a$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) on difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia, mis on energiahulk, mida aatomid peavad omama, et toimuks difusiooniprotsess,  $T$  (K) on temperatuur ja  $R$  ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) on universaalne gaasikonstant [8].

### 1.3. Gaaside sorptsioon

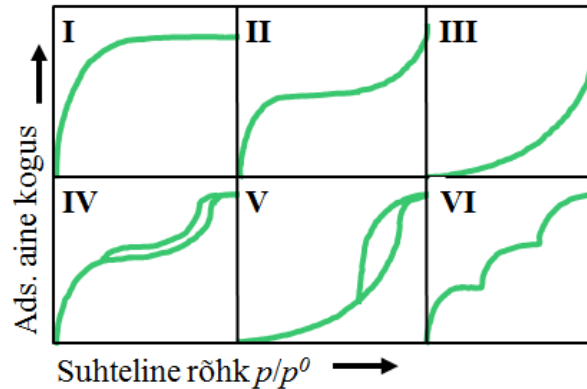
Sorptsiooniks nimetatakse adsorptsiooni-, absorptsiooni- ning desorptsiooninähtusi. Adsorptsioon on nähtus, kus gaas või vedelik koguneb tahke aine pinnale nii, et adsorbeeruva aine kontsentratsioon pinnal on suurem kui faasi sisemuses. Absorptsiooni käigus siseneb gaas või vedelik absorbeeriva aine faasi ning desorptsiooniks nimetatakse nende kahe nähtuse pöördprotsessi. Lisaks sellele eristatakse veel füüsikalist ja keemilist adsorptsiooni, mille põhiliseks erinevuseks on see, et kemisorptsiooni käigus moodustuvad adsorbeeruva aine ja adsorbeeriva pinna vahel keemilised sidemed, füüsikalise adsorptsiooni käigus aga keemilisi sidemeid ei teki. Kemisorptsioon on suurema energiaga interaktsioon, mille käigus adsorbeerub pöördumatult ainult monokiht [8].

Gaasisorptsiooni analüüsi käigus mõõdetakse uuritavaal proovil adsorbeerunud (desorbeerunud) gaasi kogus erinevatel selle gaasi osarõhkudel konstantsel temperatuuril. Saadud kõverat, kus on arvatud proovil adsorbeerunud aine koguse sõltuvus adsorbeeruva gaasi osarõhust teatud temperatuuril, nimetatakse adsorptsiooniisotermiks [8].

#### 1.3.1. Isotermi tüübid

Adsorptsiooniisotermi põhjal saab hinnata poorseid materjale kirjeldavaid suursi, näiteks eripinda ja pooride suurusjaotust. Poorid liigitatakse läbimõõdu järgi mikro- ( $W < 2$  nm), meso- ( $2$  nm  $< W < 50$  nm) ja makropoorideks ( $W > 50$  nm). Adsorptsiooniisotermi kuju sõltub materjalist ning eristatakse kuute tüüpi isoterme (Joonis 1). I tüüpi isoterm saadakse mikropoorse materjali korral, II ja IV tüüpi isotermid saadakse kas mittepoorse või väga suurte pooridega materjali puhul. III ja V tüüpi isotermid kirjeldavad olukorda, kus adsorbeeruva aine molekulidel on üksteise suhtes suurem afiinsus kui adsorbendi suhtes, VI tüüpi isoterm saadakse mittepoorse ning energeetiliselt ühtlase pinnaga materjali puhul [10].





**Joonis 1.** Isotermi tüübid [10]

### 1.3.2. Lämmastiku, argooni, süsihappegaasi ja vesiniku adsorptsiooniisotermide võrdlus

Erinevate gaasidega mõõdetud isotermid annavad materjali kohta mõnevõrra erinevat informatsiooni. Argooni ja lämmastikuga mõõdetud isotermid langevad hästi kokku, kui uuritava materjali pind on puhas ja adsorbeeruva gaasi suhtes inertne. Kui materjali pinnal esinevad funktsionaalrühmad, võivad argooni ja lämmastiku isotermid erineda, sest argoon on inertsem kui lämmastik. Lämmastiku ja argooni isotermid sisaldavad informatsiooni nii mikro- kui ka mesopooride kohta [11].

Erinevate gaasidega mõõtmised toimuvad erinevatel temperatuuridel (lämmastiku, argooni, süsihappegaasi ja vesinikuga mõõdetakse isoterme vastavalt temperatuuridel  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Eri gaasid hakkavad pinnale adsorbeeruma erineva suhtelise rõhu ( $p/p_0$ ) väärtuse juures. Lämmastiku adsorptsioon süsiniku pinnale algab suhtelisel rõhul  $p/p_0 \sim 10^{-7}$ , argooni adsorptsioon  $p/p_0 \sim 10^{-6}$  ning süsihappegaasi adsorptsioon  $p/p_0 \sim 10^{-4}$ . Kuna  $\text{N}_2$  ja  $\text{Ar}$  adsorptsioon algab väga madalal rõhul ja toimub ka väga madalal temperatuuril, on difusioon mikropooridesse väga aeglane. Seetõttu on  $\text{N}_2$  ja  $\text{Ar}$  mõõtmised üsna aeglased ja võib juhtuda, et madalatel  $p/p_0$  väärtuste juures adsorbeerunud aine koguse määramise hetkel ei ole saavutatud tõelist tasakaalulisele adsorptsioonile vastavat olekut. Sellest tulenevalt on mikropoorsust parem uurida süsihappegaasiga, mille adsorptsioonitasakaal saavutatakse märkimisväärselt kiiremini, kuna adsorptsioon algab võrreldes argooni ja lämmastikuga kõrgemal suhtelisel rõhul ning mõõtmine teostatakse kõrgemal temperatuuril. Sarnaselt süsihappegaasiga mõõdetud isotermile annab ka vesinikuga mõõdetud isotherm informatsiooni mikropooride kohta [11].

## 1.4. Neutronmõõtmiste eelised

Neutron on neutraalne elementaariosake, mille mass on  $1,675 \cdot 10^{-27}$  kg [12]. Aatomituuma osana on neutron stabiilne, kuid vaba osakesena on selle poolestusaeg umbes 10 minutit ning keskmine eluiga umbes 15 minutit. Kuna neutronid on laenguta osakesed, siis interakteeruvad nad aatomi tuumaga tugeva vastasmõju kaudu, erinevalt näiteks röntgenkiirgusest, mis hajub tuuma ümbritsevalt elektronkattelt [13]. Kuna neutronil on vastasmõju ainult aatomituumaga, siis on neil suurem sisenemissügavus võrreldes laetud osakestega nagu elektronid või ioonid, st neutronid läbivad keskmiselt pikema vahemaa materjali sisemuses enne esmast interaktsiooni [14]. Tänu elektrilisele neutraalsusele on neutronmõõtmised mittedestruktiivsed ja neid kasutatakse ka õrnade bioloogiliste süsteemide ja arheoloogiliste proovide uurimiseks [13].

Erinevalt röntgendifraktsioonist (XRD, ingl *X-ray diffraction*) ei ole neutronhajumise puhul proovis esineva elemendi aatomnumbri ning hajumise ristlõike vahel lineaarne sõltuvus, mistõttu on neutronitega võimalik eristada kergeid elemente, perioodilisustabelis olevaid naaberelemente ja isegi sama elemendi erinevaid isotoope. Näiteks vesinik aatomnumbriga 1, mis on röntgenkiirguse jaoks nähtamatu, on tugev neutronite hajutaja ning seega neutronkiirgusega hästi uuritav. Lisaks sellele on neutronmõõtmisega võimalik eristada vesinikku ning selle isotoopi deuteriumit. Nende omaduste tõttu on neutronmõõtmistega võimalik kindlaks teha vesiniku asukoht kristallstruktuuris [13]. Neutronitega on võimalik uurida ka magnetmaterjale, sest neutroni magnetmomendi ja paardumata elektroni magnetmomendi vahel võib esineda dipool-dipool interaktsioon [12, 13].

Mõõtmistel kasutatakse neutroneid, mille lainepikkuste vahemik on 0,5 – 20 Å ning energiavahemik on 0,2 – 330 meV. Need pikkused sobivad hästi aatomtasandi pikkustega (nt magnetvõre või kristallivõre parameetrid) ja nimetatud energiad on samas suurusjärgus aatomite vibratsiooniliste jm energiatasemetega. Seetõttu on neutronitega võimalik uurida aatomskaalas aine struktuuri ning aatomite ja molekulide liikuvusest tingitud nähtusi, näiteks difusiooni, võnkumisi ja vibratsioone [13].

### 1.4.1. Neutronite hajumise meetod

Neutronite hajumine aatomituumalt, sõltuvalt neutroni kineetilise energia muutusest hajumisprotsessi käigus, võib olla elastne, mitteelastne või kvaasielastne. Lisaks sellele

eristatakse koherentset ja mittekoherentset neutronhajumist. Tuumadelt koherentselt hajunud lainete vahel toimub konstruktiivne ning destruktiivne interferents, mille tulemusena saab informatsiooni materjali struktuuri kohta. Mittekoherentselt hajunud lained ei interfereeru omavahel ning seetõttu ei sõltu mittekoherentselt hajunud lained hajutava materjali struktuurist, vaid ainult üksikust hajutavast aatomist, mistõttu on mittekoherentse hajumise abil võimalik uurida aatomite difusiooni. Koherentse ja mittekoherentse hajumise osakaal sõltub isotoobist [12].

Neutroni liikumise suunda ja kiirust kirjeldab kiirusvektor, mis on kollineaarne neutroni lainevektoriga (valem 3).

$$\frac{h\vec{k}}{2\pi} = m\vec{v}, \quad (3)$$

kus  $h$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) on Plancki konstant,  $\vec{k}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) on neutroni lainevektor,  $m$  (kg) on neutroni mass ja  $\vec{v}$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) on neutroni kiirusvektor, kusjuures  $m\vec{v}$  ( $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) on neutroni impulss.

Neutroni lainevektori väärtuse ja energia sõltuvust kirjeldab valem 4 [15].

$$k = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot E}}{\hbar}, \quad (4)$$

kus  $E$  on neutroni energia ja  $\hbar$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) on Plancki nurkkonstant.

Neutroni lainevektori väärtuse ja lainepikkuse  $\lambda$  (m) sõltuvust kirjeldab valem 5 [15].

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5)$$

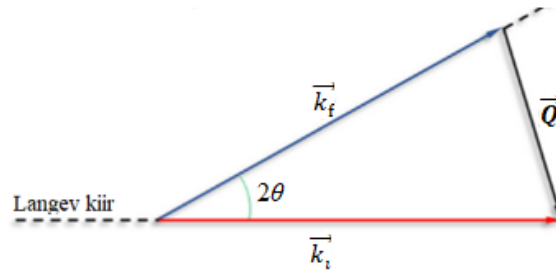
Neutroni langemisel ning hajumisel esinevat energiamuutu iseloomustatakse valemiga (6), kus hajumisvektor  $\vec{Q}$  iseloomustab neutroni impulsimuutu [12].

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f, \quad (6)$$

kus  $\vec{k}_i$  ja  $\vec{k}_f$  on vastavalt langeva ja hajuva neutroni lainevektorid.

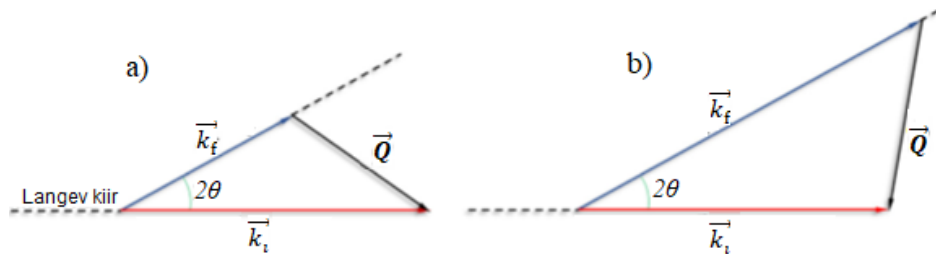
Hajumisel esinevat impulsimuutu on võimalik piltlikult kujutada hajumiskolmnurkade abil. Elastse hajumise puhul neutron ei kaota ega saa energiat juurde ning langenud ja hajunud neutroni lainevektorite pikkused on võrdsed. Elastset hajumist kirjeldab joonisel 2 olev

võrdhaarne hajumiskolmnurk. Neutronite elastne hajumine annab infot materjali staatilise struktuuri kohta, kuna see toimub ruumis paigal olevatelt tuumadelt [13].



**Joonis 2.** Elastse hajumise kolmnurk, kus  $\vec{k}_i$  ja  $\vec{k}_f$  on vastavalt langeva ja hajuva neutroni lainevektorid,  $\vec{Q}$  on hajumisvektor ja  $2\theta$  on neutroni hajumisnurk [13].

Mitteelastse hajumise puhul võib neutron energiat kaotada või juurde saada. Sellisel juhul ei ole langenud ja hajunud neutroni lainevektorite pikkused enam võrdsed. Kui langeva neutroni lainevektor on pikem kui hajunud neutroni lainevektor, siis on neutron energiat kaotanud ning tekib joonisel 3a olev hajumiskolnurk. Kui langeva neutroni lainevektor on lühem kui hajunud neutroni lainevektor, siis on neutron energiat juurde saanud ning tekib joonisel 3b olev hajumiskolnurk [13]. Neutroni mitteelastset hajumist põhjustavad aatomite pöörd- ja kulgliikumised ning võnkumised. Kvaasielastseks nimetatakse mitteelastset hajumist, mille korral energiamuut on väike (suurusjärgus 2 meV) [16].



**Joonis 3.** Mitteelastse hajumise kolmurgad, kus (a) neutron kaotab energiat ja (b) neutron saab energiat juurde, kus suurused  $\vec{k}_i$  ja  $\vec{k}_f$  on vastavalt langeva ja hajuva neutroni lainevektorid,  $\vec{Q}$  on hajumisvektor ja  $2\theta$  on neutroni hajumisnurk [13].

Neutronite hulk, mis hajub ruuminurka  $d\Omega$  energiaga  $dE$ , on hajumise ristlõike  $\sigma$  teine tuletis hajumisnurga ja energiamuudu järgi (avaldis 7) [17].

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} \quad (7)$$

See on neutronhajumise eksperimendis mõõdetav signaal, mis on võrdeline langeva ja hajuva neutroni lainevektorite väärtuste (vastavalt  $k_i$  ja  $k_f$ ) suhtega ning sõltub materjali dünaamilisest struktuurifaktorist  $S(\mathbf{Q}, E)$  (valem 8) [17].

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} \propto \frac{k_f}{k_i} [\sigma_{\text{mkoh}} S_{\text{mkoh}}(\mathbf{Q}, E) + \sigma_{\text{koh}} S_{\text{koh}}(\mathbf{Q}, E)], \quad (8)$$

kus alaindeksid mkoh ja koh tähistavad vastavalt mittekoherentse ja koherentse hajumise komponenti.

$S(\mathbf{Q}, E)$  iseloomustab materjali neutronite hajutamise võimet, mis sõltub neutroni hajumisvektorist  $\vec{\mathbf{Q}}$  ja energiamuudust  $E$ . See sõltuvus annab infot aatomite asendi ja liikuvuse kohta (nt difusioon proovis) [12]. Vesiniku hajumise ristlõikel on suur mittekoherentne ja väike koherentne osa, mistõttu võib koherentse dünaamilise struktuurifaktori jätta arvestamata ning valem 8 lihtsustub kujule 9 [17].

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} \propto \frac{k_f}{k_i} [\sigma_{\text{mkoh}} S_{\text{mkoh}}(\mathbf{Q}, E)] \quad (9)$$

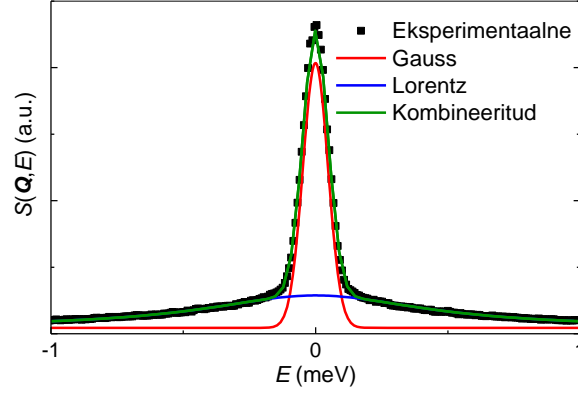
#### 1.4.2. Kvaasielastse neutronhajumise meetod

Mittekoherentse hajumise intensiivsus  $S_{\text{mkoh}}(\mathbf{Q}, E)$  koosneb elastsest ja kvaasielastsest osast [17]. Kvaasielastset osa kirjeldab Lorentzi jaotus (valem 10) [18].

$$S_{\text{Lor}}(\mathbf{Q}, E) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma(\mathbf{Q})}{E + \Gamma^2(\mathbf{Q})}, \quad (10)$$

kus alaindeks Lor tähistab kvaasielastset komponenti ja  $\Gamma$  (meV) on Lorentzi jaotuse poollaius poolel kõrgusel.

Neutronhajumist põhjustab näiteks aatomite pöörd- ja kulgliikumine (nt adsorbeerunud vesiniku difusioon). Kvaasielastse osaga samas energiamuudu piirkonnas (umbes  $-2$  meV kuni  $2$  meV) esineb ka elastse hajumise osa, mis vastab adsorbeerunud molekulide staatilisele struktuurile ning mida matemaatiliselt kirjeldab Gaussi normaaljaotus (Joonis 4) [19].



**Joonis 4.** Eksperimentaalne dünaamiline struktuurifaktor  $S(\mathbf{Q}, E)$  koosneb elastselt ja kvaasielastselt hajunud neutronite jaotustest, mida kirjeldavad vastavalt Gaussi ja Lorentzi jaotused.  $\mathbf{Q}$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) on hajumisvektori väärtus ja  $E$  (meV) on energiamuut.

Dünaamilise struktuurifaktori komponentide eraldamise tulemusena leitakse Lorentzi poollaiused poolel kõrgusel ehk  $\Gamma$  neutroni hajumisvektori erinevate  $\mathbf{Q}$  väärtuste korral.  $\Gamma$  sõltuvust  $\mathbf{Q}$ -st saab kõrvutada hüppelist difusiooni kirjeldava mudeliga. Hüppelist difusiooni kirjeldavad näiteks Chudley-Elliotti [20], Hall-Rossi [21] ja Singwi-Sjölander [22] mudelid (Joonis 5), mis erinevad üksteisest hüpete pikkuste jaotuse kirjeldamise poolest. Chudley-Elliotti mudelis (valem 11) eeldatakse, et hüppe pikkuste jaotus on konstantne [9].

$$\Gamma(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar}{\tau} \left( 1 - \frac{\sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l})}{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}} \right), \quad (11)$$

kus  $\tau$  (ps) on molekuli paigaloleku aeg, mis on molekuli kahe järjestikuse hüppe vahel olev aeg,  $l$  ( $\text{\AA}$ ) on keskmine hüppe pikkus.

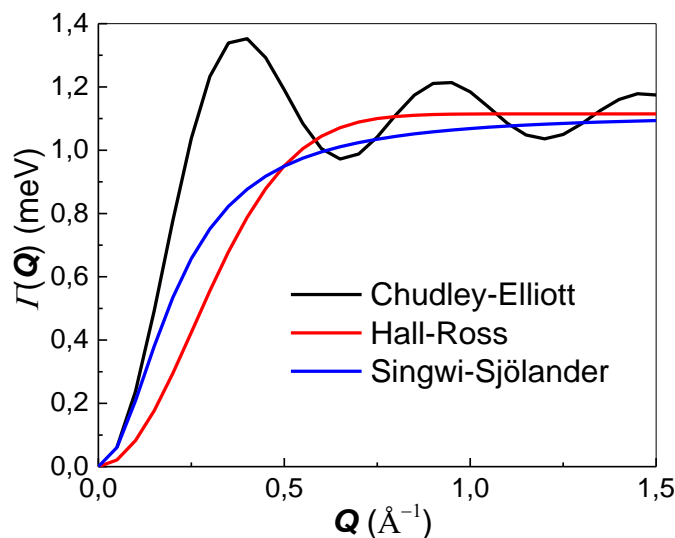
Hall-Rossi mudelis (valem 12) eeldatakse, et hüppe pikkuste jaotus on normaaljaotus [9].

$$\Gamma(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar}{\tau} \left( 1 - \exp \left( -\frac{\mathbf{Q}^2 \cdot \tau \cdot D}{3} \right) \right), \quad (12)$$

kus  $D$  ( $\text{\AA}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$ ) on difusioonikoefitsient.

Singwi-Sjölander mudelis (valem 13) eeldatakse, et hüpete pikkuste jaotus on eksponentsiaalne [9].

$$\Gamma(\mathbf{Q}) = \frac{\hbar \cdot D \cdot \mathbf{Q}^2}{1 + D \cdot \mathbf{Q}^2 \cdot \tau} \quad (13)$$



**Joonis 5.** Lorentzi jaotuse poollaiuse poolel kõrgusel ehk  $\Gamma$  sõltuvus neutroni hajumisvektori väärtisest  $Q$  Chudley-Elliotti, Hall-Rossi ja Singwi-Sjölanderi hüppelise difusiooni mudelite korral.

### 1.5.Varasemad uuringud

Varasemates töodes on uuritud kvaasielastse neutronhajumise meetodil ultramikropoorset süsinikku (ingl *ultramicroporous carbon*, UMC) [23], polüfurfurüülalkoholist sünteesitud aktiveeritud süsinikku (ingl *polyfurfuryl alcohol-derived activated carbon*, PFAC) [23] ja süsinikaerogeeli (*carbon areogel*, CG) [24] ning on arvatatud Chudley-Elliotti mudeli põhjal erinevatel temperatuuridel vesiniku difusioonikoefitsiendid (Tabel 1).

**Tabel 1.** UMC [23], PFAC [23] ja CG [24] Chudley-Elliotti mudeli põhjal arvatatud vesiniku difusioonikoefitsiendid.

UMC		PFAC		CG	
$T$ (K)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\cdot 10^{-11}$	$T$ (K)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\cdot 10^{-11}$	$T$ (K)	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\cdot 10^{-11}$
25	6,34	25	4,31	40	116
28	24,1	28	9,37	50	189
31	48,5	31	37,6	60	242
34	61,8	34	51,7	80	263
37	74,1	37	76,6	---	---

$T$  (K) on temperatuur ja  $D$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) on maksimaalne difusioonikoefitsient.

UMC-I [23] ja PFAC-I [23] ning CG-I [24] adsorbeerunud vesinik difusioonikoefitsiendid erinevad üksteisest suurusjärgudes, sest UMC-I [23] ja PFAC-I [23] adsorbeerunud vesiniku difusioonikoefitsiendid on arvatud temperatuurivahemikus 25–37 K ning CG-I [24] adsorbeerunud vesiniku difusioonikoefitsiendid temperatuurivahemikus 40–80 K. Kui temperatuur on vesiniku veeldumistemperatuuri ehk 20 K lähedane, siis on vesinik väheliikuv ning difusioon on väga aeglane. Kui temperatuur tõuseb, siis ka difusioon kiireneb. Difusioonikoefitsientide nii suur erinevus on tingitud veel sellest, et UMC [23] ja PFAC [23] ning CG [24] puhul juhiti vesinikku materjali pinnale erineva meetodiga ning erinevas koguses. Tabeli 1 põhjal koostatud Arrhenius tüüpi graafiku tõusu ja y-telje lõikepunkti järgi on arvatud difusiooniprotsessi aktivatsioonienergiad ja maksimaalsed difusioonikoefitsiendid (Tabel 2) [23, 24].

**Tabel 2.** UMC, PCAF ja CG difusiooniprotsessi aktivatsioonienergiad ja maksimaalsed difusiooni-koefitsiendid.

Materjal	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$D_0$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )·10 <sup>-8</sup>
UMC	1,49	12,6
PFAC	1,82	28,5
CG	0,72	1,6

$E_a$  (kJ·mol<sup>-1</sup>) on difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ja  $D_0$  (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) on maksimaalne difusioonikoefitsient.

PFAC veisniku maksimaalne difusioonikoefitsient ( $D_0 = 28,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) on suurem kui UMC vesiniku maksimaalne difusioonikoefitsient ( $D_0 = 12,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). UMC difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ( $E_a = 1,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) on väiksem kui PFAC vastav suurus ( $E_a = 1,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Gaasisorptsioonil mõõdetud vahemikku 7 – 20 Å kuuluvate pooride ruumalad on PFAC-I ja UMC-I vastavalt 0,26 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> ja 0,71 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Kuna UMC-I on vahemikku 7 – 20 Å kuuluvate pooride ruumala suurem, siis vesinik on seal liikuvam ning difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia on madalam. [23] CG vesiniku maksimaalne difusioonikoefitsient ( $D_0 = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ning difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ( $E_a = 0,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) on väiksemad kui PFAC ja UMC vastavad suurused. Uuritud materjalide  $E_a$  ja  $D_0$  erinevused on tingitud sellest, et materjalide pooride suurujaotused, eripinnad, mõõtmistingimused ning materjalil adsorbeerunud vesiniku kogused on erinevad [24].



## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1. Karbiidset päritolu süsinike süntees

Molübdeenkarbiid ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) asetati kvartslaevukesse, kus see reageeris sünteesitemperatuuril klooriga 4,5 h. Süsiniku sünteesiks kasutati viit erinevat temperatuuri: 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C ja 1000 °C. Kloreerimise käigus leidis aset keemiline reaktsioon (reaktsioonivõrrand 14). Kõrvalproduktid eemaldati reaktorist argooni vooluga.



Saadud süsinikku töödeldi vesinikuga temperatuuril 800 °C 1,5 h, et puhastada süsinik kloori või hapnikku sisaldavate funktsionaalrühmade ning klooriühendite jääkidest. [4]  $\text{Mo}_2\text{C}$ -st sünteesitud süsinikmaterjalid tähistati nimetustega  $\text{C-Mo}_2\text{C}(x)$ , kus  $x$  on kloreerimise temperatuur.

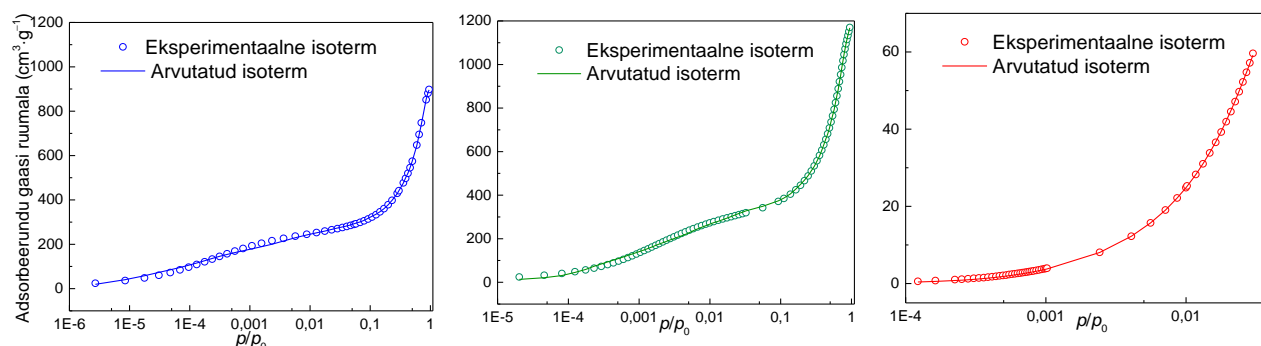
### 2.2. Gaaside adsorptsioon

#### 2.2.1. Eripinna ja pooride suurusjaotuse arvutamine

Adsorptsiooniisoterme analüüsiti programmiga SAIEUS (Micromeritics, USA), mis kasutab kahedimensionaalse mittelokaalse tihedusfunktsionaali teooria mudelit heterogeense pinna korral (ingl *Two Dimensional Non-local Density Functional Theory for Heterogeneous Surface*, 2D-NLDF-HS) poorijaotuse arvutamiseks. 2D-NLDF-HS teooria järgi pooride suurusjaotuse ja eripinna arvutamisel võetakse arvesse, et adsorbeeriv pind on nii energaetiliselt kui ka pooride struktuuri poolest heterogeenne. See tähendab, et pind võib olla ebapuhas, sellel võivad olla funktsionaalrühmad; pooride kuju võib varieeruda ning väikestes poorides võivad koos eksisteerida vedel- ja gaasifaas [26], [27].

Tihedusfunktsionaali teoriaga pooride suurusjaotuse ja eripinna arvutamiseks kõrvutatakse eksperimentaalse isotermiga võimalikult sarnast arvutatud isotermi, mis on kombinatsioon kindlate poori suurustega mudelmaterjalide isotermidest. Kuna mudelmaterjalide poori suurus on teada, siis saab tänu teoreetilisele isotermile teada ka uuritava materjali pooride suurusjaotuse [11]. Joonisel 6 on  $\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$  näitel näha, kuidas langevad kokku arvutatud ja eksperimentaalsed isotermid. Lämmastiku, argooni ja süsihappegaasi isoterme analüüsiti vastavalt Jagiello et. al. [25] poolt välja töötatud mudelitega „Carbon-N2-77, 2D-NLDF

*Heterogeneous Surface*“, „Carbon-Ar-87, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface“ ja „Carbon-CO<sub>2</sub>-273, 2D-NLDFT Heterogeneous Surface“.



**Joonis 6.** 2D-NLDFT-HS mudeli järgi arvutatud ja eksperimentaalse isotermi võrdlus C-Mo<sub>2</sub>C(900) (a) lämmastiku, (b) argooni, (c) süsihappegaasi isotermi näitel, kus  $p/p_0$  on suhteline rõhk.

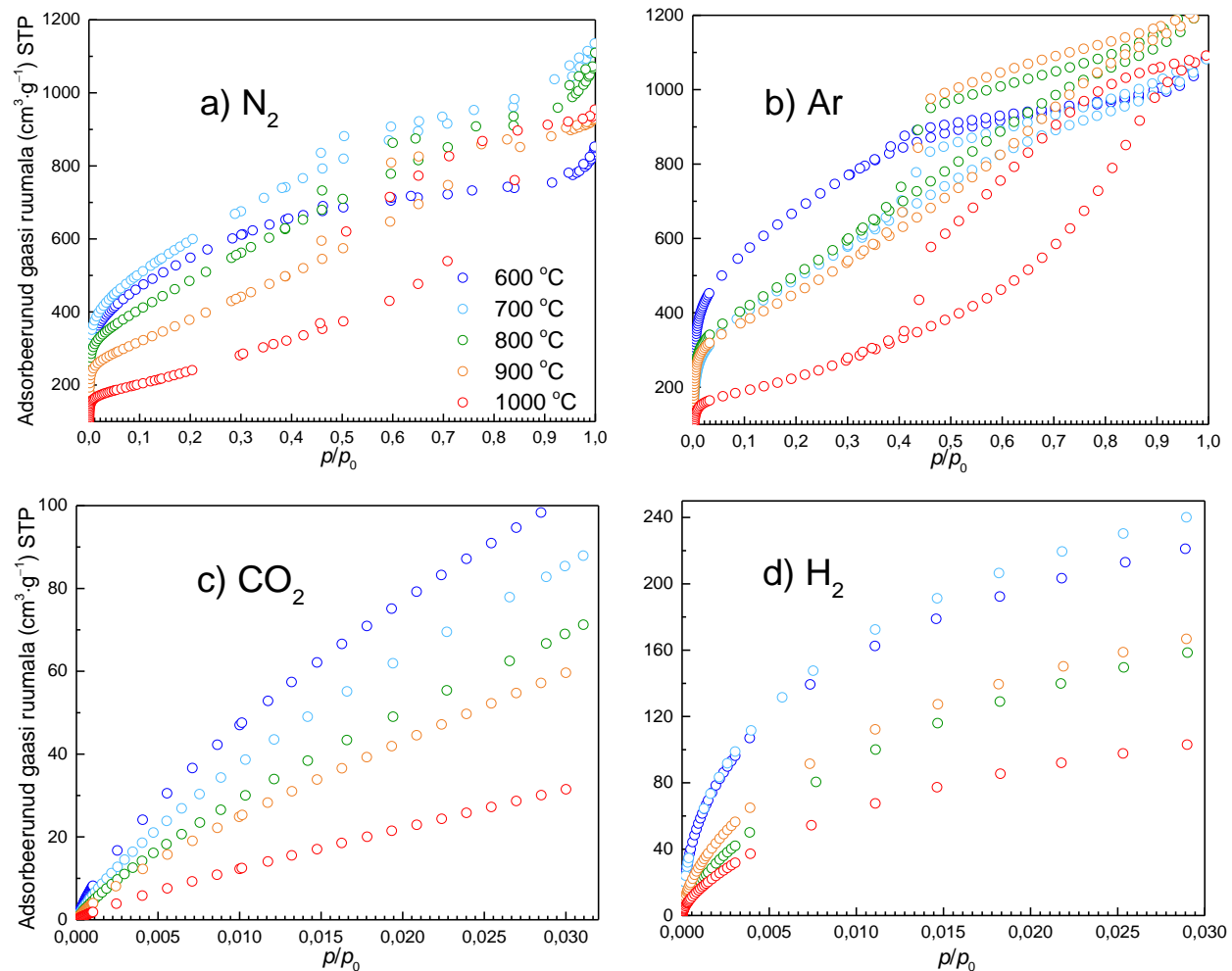
Lisaks 2D-NLDFT-HS mudeli rakendamisele on materjalide eripinda võimalik arvutada ka BET (Brunauer-Emmett-Teller) teooria järgi, mis on Langmuiri teooria laiendus. BET teooria eelduseks on, et pind on energeetiliselt homogeenne ning adsorptsiooni energia on erinevate adsorbeeruvate kihtide vahel sama [8].

## 2.2.2. Gaasisorptsiooni analüüs

Erinevatel kloorimise temperatuuridel molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinikud (ehk C-Mo<sub>2</sub>C) degaseeriti ning adsorptsiooni- ja desorptsiooniisotermid mõõdeti instrumendiga ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Degaseerimise käigus hoiti proove temperatuuri  $T > 300$  °C juures vähemalt 12 h rõhul  $p < 133$  µbar. Seejärel mõõdeti isotermid lämmastiku, argooni, süsihappegaasi ja vesinikuga vastavalt temperatuuridel −196 °C, −186 °C, 0 °C ja −196 °C.

Isotermide kuju põhjal on võimalik hinnata materjali poorset struktuuri. Madalamal kloorimistemperatuuril (600 – 800 °C) sünteesitud süsinikmaterjalide lämmastiku (Joonis 7a) ja argooni (Joonis 7b) isotermide kuju sarnaneb kõige rohkem I tüüpi isotermi kujule, mis tähendab, et need materjalid on valdavalt mikropoorsed. Kõrgemal kloorimistemperatuuril (900 – 1000 °C) sünteesitud süsinikmaterjalide lämmastiku (Joonis 7a) ja argooni (Joonis 7b) isotermi kuju, mis sisaldab hüsterese, sarnaneb IV tüüpi isotermile, mis näitab, et need materjalid on valdavalt mesopoorsed. Süsihappegaasi (Joonis 7c) ja vesiniku (Joonis 7d) isotermidelt on

näha, et madalama kloreerimistemperatuuriga süsinikmaterjalidel on adsorbeerunud rohkem gaasi.

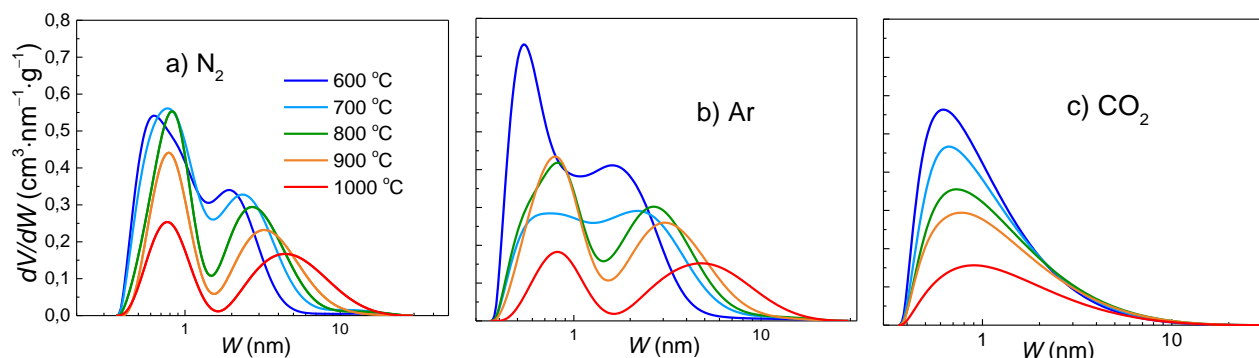


**Joonis 7.** Molübdeenkarbiidist erinevatel kloreerimistemperatuuril (joonisel märgitud) sünteesitud süsinikmaterjalide (a) lämmastiku, (b) argooni, (c) süsihappegaasi ja (d) vesiniku adsorptsiooniisotermid, kus  $p/p_0$  on suhteline rõhk.

Lämmastikuga ja argooniga mõõdetud isotermide (Joonis 7a, 7b) järgi 2D-NLDFT-HS mudeliga arvutatud poorijaotused (Joonis 8a, 8b) sisaldavad infot nii mikro- kui ka mesopooride kohta. Süsihappegaasi isotermidest (Joonis 7c) 2D-NLDFT-HS mudeliga arvutatud poorijaotused (Joonis 8c) annavad infot eeskätt mikropooride kohta. Peamiselt mikropoore sisaldavaid materjale on mõistlik uurida süsihappegaasiga, sest selle adsorptsioon algab võrreldes argooni ja lämmastikuga kõrgemal temperatuuril ja kõrgemal suhtelisel rõhul. Seetõttu saavutatakse

adsorptsiooni tasakaal väikeste rõhkude juures, mil toimub adsorptsioon mikropooridesse, märkimisväärselt kiiremini ning ka mõõtmine on kiirem.

Erinevate gaasidega mõõdetud isothermidest arvatud poorijaotused näitavad, et molübdeenkarbiidist madalamal kloreerimistemperatuuril sünteesitud süsinikmaterjalid on valdavalt mikropoorsed (ehk enamik poore on väiksemad kui 2 nm) ja kõrgemal kloreerimistemperatuuril valdavalt mesopoorsed. Lämmastiku ja argooni isothermidest arvatud poorijaotused on kahe maksimumiga, kus üks maksimum iseloomustab mikro- ning teine mesopore. Mida kõrgem on süsinikmaterjali kloreerimistemperatuur, seda laiem on poorijaotus ja seda väiksem on mikropooride osakaal. Kõige kõrgema kloreerimistemperatuuriga uuritava materjali, C-Mo<sub>2</sub>C(1000), lämmastiku ja argooni isothermidest 2D-NLDFT-HS mudeliga arvatud poorijaotustest on näha, et see materjal on valdavalt mesoporne.



**Joonis 8.** Erinevatel kloreerimistemperatuuridel (näidatud joonisel) Mo<sub>2</sub>Cst sünteesitud süsiniku (a) lämmastiku, (b) argooni ja (c) süsihappegaasi isothermide järgi arvatud poorijaotused, kus  $dV/dW$  on poori ruumala tuletis poori laiuse järgi ja  $W$  on poori laius.

Lämmastiku isothermist BET ja 2D-NLDF-HS teooria põhjal arvatud eripinna väärtused erinevad üksteisest arvutuste käigus tehtud eelduste ning arvesse võetavate pooride suuruse poolest (vt ptk 2.2.1.). BET teooria järgi eripinna arvutuses võetakse arvesse kõik poorid, mis on analüüsigasile (lämmastikule) ligipääsetavad. 2D-NLDFT-HS mudeliga arvutatakse poorijaotus poorideni, mille  $W < 30$  nm, ehk üle 30 nm poore ei kirjeldata. Seetõttu on uuritavate materjalide lämmastiku isothermide põhjal 2D-NLDFT-HS mudeliga arvatud eripinnad ( $S_{\text{DFT},\text{N}_2}$ ) väiksemad võrreldes lämmastiku isothermide põhjal BET teooria järgi arvatud eripindadest ( $S_{\text{BET},\text{N}_2}$ ), kuid materjalide järjestus eripinna järgi on sama. Kõige suurem eripind on C-Mo<sub>2</sub>C(700)-l ning kloreerimistemperatuuri kasvades eripind väheneb. Kõige väiksema eripinnaga on C-

Mo<sub>2</sub>C(1000). Kui jätta välja C-Mo<sub>2</sub>C(700), siis järgib  $S_{\text{DFT,Ar}}$ , mis on argooni isothermide põhjal 2D-NLDFT-HS mudeliga arvutatud eripind, sama trendi ning langeb kokku  $S_{\text{BET,N}_2}$  ja  $S_{\text{DFT,N}_2}$ -ga. Eripinna vähenemine kloreerimistemperatuuri kasvamisel on seotud proovi mikropoorsuse vähenemisega – väiksema pooriläbimõõduga materjal annab massiühiku kohta suurema pindala kui suurema pooriläbimõõduga materjal (Tabel 3).

C-Mo<sub>2</sub>C(700)  $S_{\text{DFT,N}_2}$  ja  $S_{\text{DFT,Ar}}$  väärtused ei lange kokku, kuna suhteliselt madalatel temperatuuridel ( $T < 800$  °C) molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalid võivad sisaldada molübdeeni jääke, mis võib eelistatult adsorbeerida lämmastikku, kuid mitte argooni [28].

$S_{\text{DFT,CO}_2}$  väärtused, mis on süsihappegaasi isothermide põhjal 2D-NLDFT-HS mudeliga arvutatud eripind, vähenevad kloreerimistemperatuuri kasvamisel ning on väiksemad kui  $S_{\text{DFT,N}_2}$  ja  $S_{\text{DFT,Ar}}$ . See on põhjustatud süsihappegaasi isothermide mõõtmistingimustest ( $T = 0$  °C ja suhteline rõhk kuni punktini  $p/p_0 = 0,035$ ), mistõttu süsihappegaasi eksperimentaalsest isothermist on võimalik usaldusväärselt määrata ainult  $< 1$  nm laiusega pooride poorijaotust [26].

Pooriruumalad  $V_{\text{kogu,N}_2}$  ja  $V_{\text{DFT,N}_2}$  erinevad üksteisest selle poolest, et  $V_{\text{kogu,N}_2}$  on absoluutne pooride ruumala, mis on arvutatud küllastusrõhu lähedasel rõhul ( $p/p_0 = 0,95$ ) adsorbeerunud gaasi kogusest ning seetõttu võtab arvesse enamiku pooride ruumalast, aga  $V_{\text{DFT,N}_2}$  on 2D-NLDFT-HS mudeli põhjal arvutatud pooriruumala vastab pooridele laiusega kuni 30 nm. Analüüsides süsinikmaterjalide poorsust erinevate gaasidega, tuleb arvestada, et mida väiksem on poor (ehk mida väiksem on poori kahe seina vaheline kaugus), seda rohkem panustab ta eripinda ning seda vähem panustab ta pooriruumalasse. Selletõttu annab eripind infot eeskätt mikropooride kohta ning pooriruumala annab eelkõige infot meso- ja makropooride kohta.  $V_{\text{kogu,N}_2}$  ja  $V_{\text{DFT,N}_2}$  väärtuste põhjal saab väita, et madalamatel kloreerimistemperatuuridel sünteesitud materjalid on suurema pooriruumalaga kui kõrgema kloreerimistemperatuuridega materjalid. Sarnaselt lämmastiku adsorptsiooniisothermidest arvutatud pooriruumaladega, kus C-Mo<sub>2</sub>C(600) on kõige väiksema pooriruumalaga, on ka argooni isothermidest arvutatud pooriruumala ( $V_{\text{DFT,Ar}}$ ) poolest C-Mo<sub>2</sub>C(600) kõige väiksema väärtusega. Argooni isothermide põhjal on aga kõrgema kloreerimistemperatuuriga süsinikmaterjalidel suurem  $V_{\text{DFT,Ar}}$  kui madalate kloreerimistemperatuuriga süsinikmaterjalidel.

Lämmastiku ja argooniga mõõdetud isothermide põhjal arvutatud pooriruumalad ei järgi sama trendi, kuna madalamatel temperatuuridel molübdeenkarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalid

võivad sisaldada molübdeeni jääke ning eelistatult adsorbeerida lämmastikku, kuid mitte argooni [28]. Seetõttu on neist kahest inertsema gaasi ehk argooni isothermi põhjal arvutatud pooriruumalad usaldusväärsemad kui lämmastiku isothermi põhjal arvutatud pooriruumalad. Sellest lähtuvalt võib järeldada, et kõrgema kloreerimistemperatuuriga süsinikmaterjalidel on suuremal määral mesopore kui madala kloreerimistemperatuuriga süsinikmaterjalidel. See langeb kokku ka isothermide kuju põhjal tehtud järeldustega.

Kuna süsihappegaasi adsorptsioon suhtelise rõhu vahemikus kuni  $p/p_0 = 0,035$  toimub ainult mikropoorides, on arvutatud  $V_{DFT,CO_2}$  väärtused (süsihappegaasi isothermide põhjal arvutatud pooriruumala) väiksemad ning iseloomustavad ainult mikropoorides olevat pooriruumala (Tabel 3).  $V_{DFT,CO_2}$  väärtused vähenevad kloreerimistemperatuuri tõustes, mis näitab, et mikropoorsuse osakaal materjalis väheneb.

**Tabel 3.** C-Mo<sub>2</sub>C(600–1000) erinevate gaaside (N<sub>2</sub>, Ar ja CO<sub>2</sub>) ning BET ja 2D-NLDFT-HS mudeli põhjal arvutatud eripinnad (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) ja pooriruumalad (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>).

	N <sub>2</sub>				Ar		CO <sub>2</sub>	
	$S_{BET,N_2}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$S_{DFT,N_2}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{kogu,N_2}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{DFT,N_2}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$S_{DFT,Ar}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{DFT,Ar}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$S_{DFT,CO_2}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{DFT,CO_2}$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
C-Mo <sub>2</sub> C(600)	1978	1581	1,28	1,109	1857	1,242	1471	0,930
C-Mo <sub>2</sub> C(700)	2015	1726	1,61	1,514	1265	1,256	1291	0,900
C-Mo <sub>2</sub> C(800)	1759	1418	1,65	1,440	1390	1,430	1100	0,864
C-Mo <sub>2</sub> C(900)	1365	1140	1,43	1,317	1290	1,450	960	0,783
C-Mo <sub>2</sub> C(1000)	815	808	1,42	1,392	681	1,332	539	0,490

$S_{BET,N_2}$  on BET teooria põhjal arvutatud eripind,  $S_{DFT}$  on 2D-NLDFT-HS mudeli põhjal arvutatud eripind,  $V_{kogu,N_2}$  on küllastusrõhu ( $p/p_0 = 0,95$ ) lähedasel rõhul arvutatud enamuse poore pooriruumala,  $V_{DFT}$  on 2D-NLDFT-HS mudeli põhjal arvutatud pooriruumala.

## 2.3.Kvaasielastne neutronhajumine

### 2.3.1. Metoodika

C-Mo<sub>2</sub>C(900)-s toimuvat vesiniku difusiooni uuriti kvaasielastse neutronhajumise meetodiga erinevatel temperatuuridel ning erineva summaarse vesiniku koguse puhul süsinikmaterjali kohta (C<sub>H2</sub>). C-Mo<sub>2</sub>C(900) proovi kvaasielastse neutronhajumise katse viisid läbi Heisi Kurig, Rasmus Palm ja Veronika Grzimek Berliinis Helmholtzi instituudis 2017. aasta

märtsis. Neutronite allikana kasutati reaktorit BER II ja neutronite mõõtmisseade oli NEAT'2016 lennuaja (ingl *time of flight*, TOF)-spektromeeter.

Uuritav proov pandi kuivkapis degaseerimisnõusse, et vältida õhus olevate ühendite adsorbeerumist materjalis. Proovi degaseeriti 300 °C juures 17 h. Seejärel viidi proov uuesti kuivkappi ning pandi alumiiniumist proovihoidjasse, tihendina kasutati indiumist traati.

Enne proovi mõõtmist kalibreeriti detektorid vanaadiumiga, sest vanaadiumilt hajuvad neutronid elastselt ning annavad hajumissuunast sõltumata sama tugevusega signaali [29]. Lisaks sellele mõõdeti signaal ka tühjalt proovihoidjalt, et tühjast proovihoidjast tulenev neutronhajumise signaal hiljem maha lahutada.

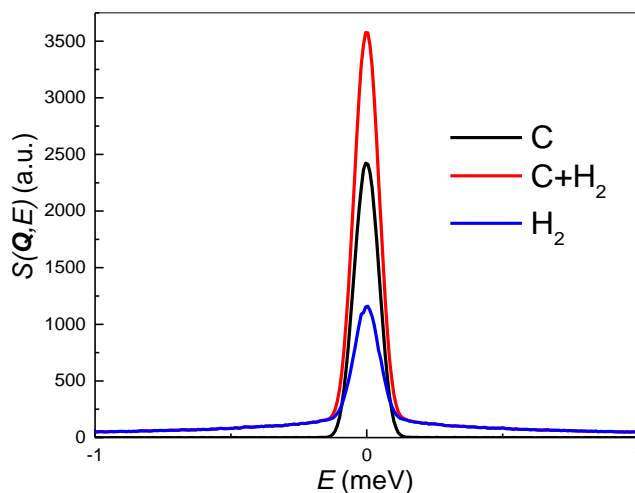
Süsinikuproovi dünaamilised struktuurifaktorid mõõdeti vaakumis temperatuuridel 20 K, 50 K, 60 K, 70 K, 80 K, 90 K ja 100 K (20 K juures mõõdetud andmete töötlus ja interpreteerimine jäi selle töö mahust välja). Seejärel juhiti proovikambrisse vesinikku, mõõtmised viidi läbi kolmel erineval laadimisrõhul: 0,086 bar, 1 bar ja 10 bar-i. Nendele laadimisrõhkudele vastavad summaarsed vesiniku kogused prooviruumis proovi massi kohta on 0 mmol·g<sup>-1</sup>, 3 mmol·g<sup>-1</sup>, 18 mmol·g<sup>-1</sup> ja 120 mmol·g<sup>-1</sup> (vt Lisa 1).

Mõõtmise läbiviimiseks juhiti vesinik rõhul 86 mbar proovikambrisse, mille temperatuur oli 77 K. Seejärel oodati umbes 1 h rõhu ja temperatuuri ühtlustumist ning adsorptsiooni tasakaalu püstitumist. Seejärel langetati temperatuur 20 K-ni ning teostati esimene mõõtmine 2 Å lainepikkusega neutronitega. Edasised mõõtmised viidi läbi neutronitega lainepikkusel 5 Å ning temperatuuridel 20 K, 50 K, 60 K, 70 K, 80 K, 90 K ja 100 K. Seejärel teostati analoogsed mõõtmisseeriad laadimisrõhuga 1 bar ja 10 bar-i.

### **2.3.2. Andmetöötlus**

Mõõtmise tulemusena saadud andmete kogus on suur, mistõttu on vaja andmepunkte koondada gruppidesse (ingl *Data binning*). Mõõtmispunktide gruppidesse koondamiseks kasutati andmete analüüsi- ja visualiseerimisprogrammi Mantid [30]. Mõõtmistulemused koondati gruppidesse ning keskmistati üle kolme  $Q$  väärtuse vahemiku, milleks olid 0,2–2,45 Å<sup>-1</sup>, 0,25–2,5 Å<sup>-1</sup> ja 0,3–2,4 Å<sup>-1</sup> sammuga 0,15 Å<sup>-1</sup>, ning ühes energiamuudu vahemikus –2 kuni 2 meV sammuga 8 µeV.

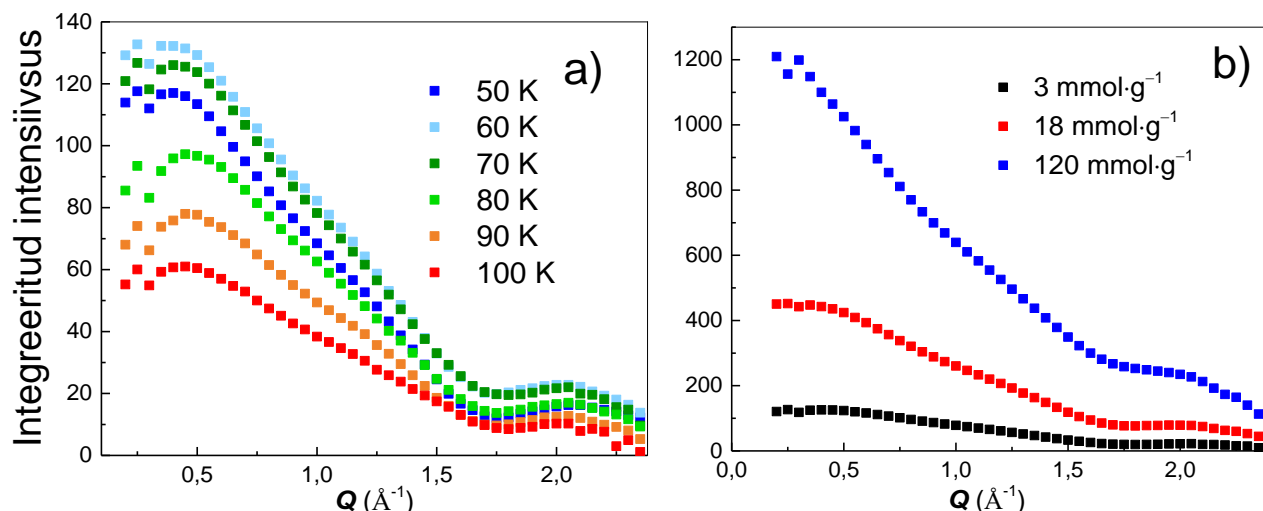
Kvaasielastse neutronhajumise eksperimendi käigus saadud andmete analüüsimiseks ning graafikute tegemiseks kasutati programmi OriginPro 2016. Esmalt lahutati vesiniku keskkonnas oleva süsiniku proovi  $S(Q,E)$ -st maha vaakumis olnud süsiniku proovi vastav suurus (Joonis 9). Nii saadi vesinikult mõõdetud  $S(Q,E)$ . Analüüsitavaid vesiniku dünaamilisi struktuurifaktoreid oli mõõdetud kokku 18-l eri tingimusel, ehk kolme erineva vesiniku laadimisrõhu (86 mbar, 1 bar ja 10 bar) ning kuue erineva temperatuuri (50 K, 60 K, 70 K, 80 K, 90 K ja 100 K) juures.



**Joonis 9.** Vesiniku keskkonnas mõõdetud süsiniku ( $C+H_2$ ), vaakumis mõõdetud süsiniku ( $C$ ) ja mahalahutamise tulemusena saadud vesiniku ( $H_2$ ) dünaamilise struktuurifaktori  $S(Q,E)$  sõltuvus energiamuudust  $E$  ( $c_{H_2} = 18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $T = 70 \text{ K}$ ,  $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Algandmete kontrollimiseks koostati graafik, kus y-teljel oli vesinikult mõõdetud signaali integreeritud intensiivsus ning x-teljel  $Q$  väärtused (Joonis 10).





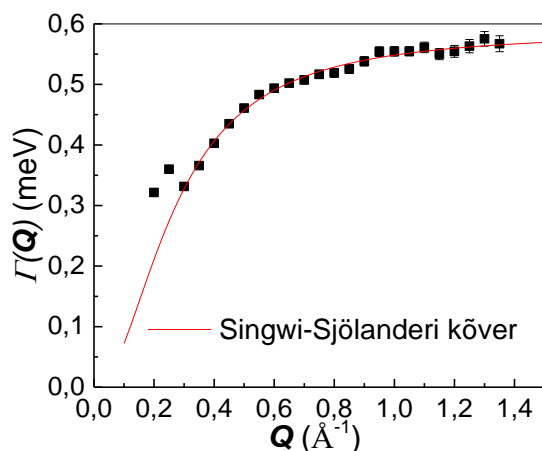
**Joonis 10.** Vesinikult mõõdetud signaali integreeritud intensiivsuse sõltuvus  $Q$ -st erinevate (a) temperatuuride ( $\text{CH}_2 = 3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ja (b) vesiniku laadimisrõhkude korral ( $T = 70 \text{ K}$ ).

Jooniselt 10a ja 10b on näha, et  $Q$  väärtuste kasvades neutronhajumise signaali intensiivsus väheneb. Alates  $Q = 1,75 \text{ Å}^{-1}$  on näha aga  $Q$  väärtuste suurenemisel signaali intensiivsuse suurenemist ning Braggi piigi tekkimist, mille maksimum on  $Q = 2 \text{ Å}^{-1}$  juures. Braggi piik tekib siis, kui neutronite hajumisnurk, lainepikkus ja aatomtasandite vaheline kaugus rahuldavad Braggi seaduse tingimusi [12]. Braggi piik iseloomustab materjali struktuuris esinevat korrapära ning seetõttu  $Q$  väärtuste vahemikku, kus esineb Braggi piik, siin töös ei uurita, vaid analüüsitakse vesiniku kvaasielastset hajumist  $Q$  väärtuste vahemikus  $0,3 - 1,2 \text{ Å}^{-1}$ . Arvestades mõõtepunktide koondamist gruppidesse, uuriti kokku vähemalt 19 eri  $Q$  väärtust mõõtmistingimuse kohta. Kuna erinevaid mõõtmistingimusi oli kokku 18 (6 eri temperatuuri ja 3 eri laadimisrõhku) ning iga mõõtmistingimuse kohta oli vähemalt 19 eri  $Q$  väärtusele vastavat  $S_{\text{mkoh}}(Q, E)$  vs  $E$  graafikut, siis kokku analüüsiti rohkem kui 342 dünaamilist struktuurifaktorit (Lisa 2).

Vesinikult mõõdetud dünaamilisest struktuurifaktorist eraldati elastne ja kvaasielastne komponent vastavalt Gaussi ja Lorentzi jaotusfunktsioonide sobitamisega (Joonis 4). Gaussi jaotus kirjeldab täielikult liikumatut (adsorbeerunud, pinnal külmunud) vesinikku ja Lorentzi jaotus vastab liikumisvabadust omavale (adsorbeerunud, pinnal vedelfaasis) vesinikule (vaata ptk 1.4.2.).

Lorentzi jaotusest, mis kirjeldab piiratud liikuvusega adsorbeerunud vesinikku, leiti poollaius poolel kõrgusel, mida tähistatakse  $\Gamma(Q)$ . Singwi-Sjölanderit mudelit sobitati  $\Gamma(Q)$  vs  $Q$

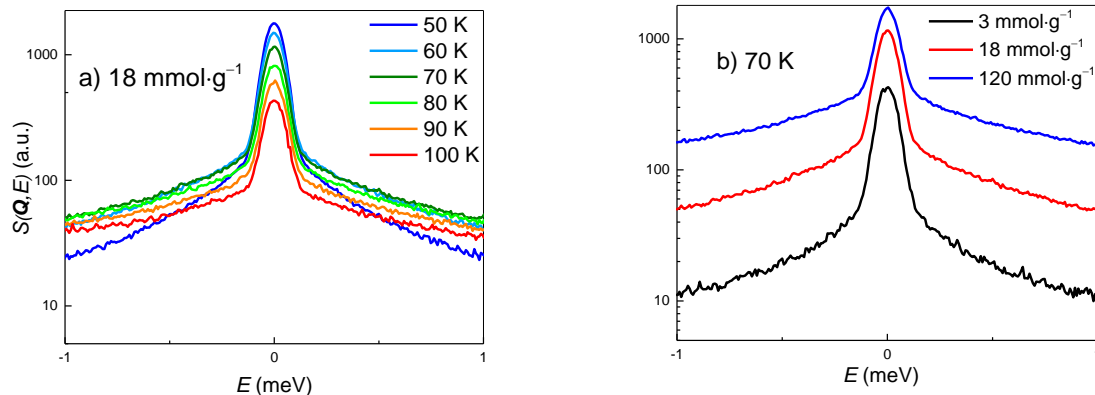
sõltuvusele (Joonis 11, Lisa 3) ja selle põhjal arvutati difusiooni iseloomustavad parameetrid. (Lisa 3 Tabel L2).



**Joonis 11.** Lorentzi jaotuse poollaiuse poolel kõrgusel ehk  $I(Q)$  ja teoreetilise Singwi-Sjölanderi mudeli lähendamisel saadud kõver ( $c_{H_2} = 18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $T = 70 \text{ K}$ ).

### 2.3.3. Tulemuste analüüs

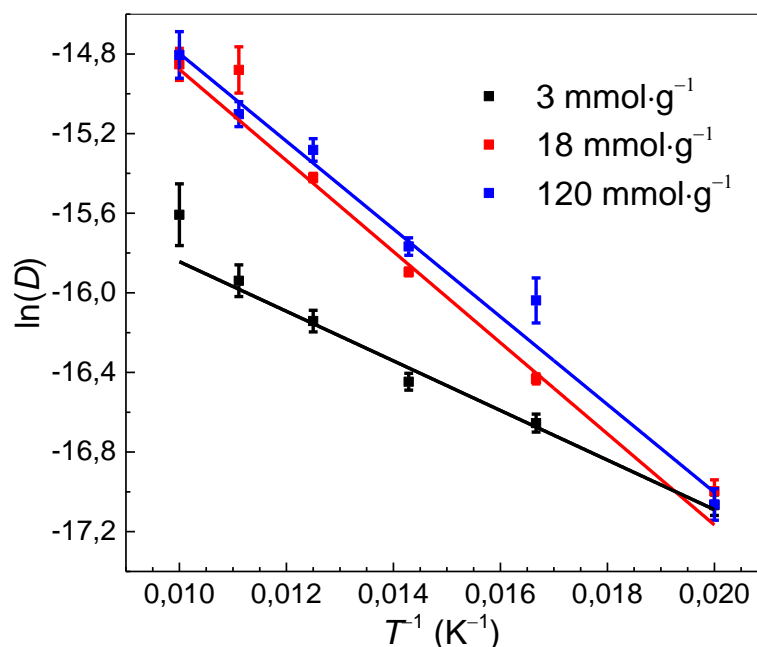
Joonistelt 12a ja 12b on näha temperatuuri ja materjalis oleva vesiniku koguse mõju vesiniku dünaamilisele struktuurifaktorile. Jooniselt 12a on näha, et kui temperatuur tõuseb kuni 70 K-ni, siis muutub  $H_2$  dünaamiline struktuurifaktori Lorentzi jaotus (vt ptk 1.4.2. Joonis 4) laiemaks, st kui temperatuur tõuseb 70 K-ni, siis vesinik muutub materjalis liikuvamaks. Kõrgematel temperatuuridel on tasakaaluliselt eelistatud desorptsioon ning adsorbeerunud vesiniku kogus materjalis kahaneb. Vähem vesinikku hajutab vähem neutroneid ning signaali intensiivsus kahaneb. Jooniselt 12b on näha, et kui materjalis oleva vesiniku kogus suureneb, siis muutub ka signaal, sest rohkem adsorbeerunud vesinikku hajutab rohkem neutroneid.



**Joonis 12.** Vesinikult mõõdetud dünaamilised struktuurifaktorid ( $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ) (a) konstantsel summaarsel vesiniku kogusel  $c_{\text{H}_2} = 18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  temperatuuridel 50 – 100 K ja (b) konstantsel temperatuuril  $T = 70 \text{ K}$  summaarsetel vesiniku kogustel  $3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ja  $120 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

$\Gamma(Q)$  vs  $Q$  sõltuvuse ja Singwi-Sjölanderi hüppe difusiooni mudeli järgi arvutati difusioonikoefitsiendid, mille põhjal koostati Arrheniuse tüüpi graafik, kus y-teljel on  $\ln(D)$  ja x-teljel on  $T^{-1}$  (Joonis 13). Saadi sirge, mille tõus on  $-E_a \cdot R^{-1}$  ja vabaliige on  $\ln(D_0)$ . Tõusu ja vabaliikme põhjal arvutati vesiniku difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ning maksimaalne difusioonikoefitsient (Tabel 4).

Temperatuuril 50 K erinevate vesiniku koguste juures on difusioonikoefitsiendid suhteliselt madalad ning langevad kokku (Joonis 13), mis näitab seda, et nii madalal temperatuuril difusioonikoefitsient vesiniku kogusest ei sõltu. See võib tähendada, et nii madalal temperatuuril on vesinik poorides veeldunud. Temperatuuri tõustes muutub vesinik liikuvamaks, suureneb vesiniku molekuli hüppe pikkus (Lisa 3 Tabel L2) ja seega suureneb ka difusioonikoefitsient.



**Joonis 13.** Vesiniku difusioonikoefitsiendi Arrheniuse tüüpi graafik ehk sõltuvus  $\ln(D)$  vs  $T^{-1}$  vesiniku kogustel 3 mmol·g<sup>-1</sup>, 18 mmol·g<sup>-1</sup> ja 120 mmol·g<sup>-1</sup> Mo<sub>2</sub>C-st 900 °C juures sünteesitud süsinikul.

Difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia  $E_a$  näitab, kui suur energeetiline barjäär on vaja ületada, et toimuks difusioon. Et adsorbeerunud vesiniku difusioon oleks rohkem piiratud, peaks see energeetiline barjäär ning seega ka difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia olema võimalikult suur. Maksimalne difusioonikoefitsient  $D_0$  on difusioonikoefitsient lõpmata kõrgel temperatuuril ning näitab seda, kui suur on vesiniku liikumisvabadus. Selgus, et  $E_a$  ja  $D_0$  sõltuvad materjalis olevast vesiniku kogusest. Kõige madalam  $E_a$  ja  $D_0$  on C-Mo<sub>2</sub>C(900)-l siis, kui proovis on vesiniku kogus 3 mmol·g<sup>-1</sup>. Vesiniku koguse suurenedes kasvab ka  $E_a$  ja  $D_0$ , kuid suurte vesiniku koguste korral (18 mmol·g<sup>-1</sup> ja 120 mmol·g<sup>-1</sup>) pole erinevus enam märkimisväärne (Tabel 4). Mida rohkem vesinikku on materjalil adsorbeerunud, seda suuremad on  $E_a$  ja  $D_0$ , st vesiniku molekuli hüpped on energeetiliselt rohkem piiratud, kuid lõpmata kõrgel temperatuuril on vesinik liikuvam. Suuremate vesiniku koguste korral on materjal gaasiga küllastunud ning  $E_a$  ja  $D_0$  enam märkimisväärselt ei suurene. See tähendab, et materjal on saavutanud maksimaalse täitumisastme.

**Tabel 4.** C-Mo<sub>2</sub>C(900) vesiniku kogustel 3 mmol·g<sup>-1</sup>, 18 mmol·g<sup>-1</sup> ja 120 mmol·g<sup>-1</sup> arvutatud difusiooniprotsessi aktivatsioonienergiad ja maksimaalsed difusioonikoefitsiendid

$p$ (bar)	$c_{H_2}$ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$D_0$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )·10 <sup>-7</sup>
0,086	3	1,03±0,08	4,57±0,67
1	18	1,90±0,11	22,43±4,27
10	120	1,83±0,11	22,35±4,21

$p$  (bar) on vesiniku laadimisrõhk,  $c_{H_2}$  (mmol·g<sup>-1</sup>) on summaarne vesiniku kogus,  $E_a$  (kJ·mol<sup>-1</sup>) on difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ja  $D_0$  (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) maksimaalne difusioonikoefitsient

Kirjanduses uuriti QENS-ga polüfurfurüülalkoholist sünteesitud aktiveeritud süsinikku (PFAC) ja ultramikropoorset süsinikku (UMC), mille vahemikku 7-20 Å jäävate pooride ruumalad olid vastavalt 0,26 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> ja 0,71 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> ning aktivatsioonienergiad 1,82 kJ·mol<sup>-1</sup> ja 1,49 kJ·mol<sup>-1</sup> (vt ptk. 1.5.). Selles töös uuritud C-Mo<sub>2</sub>C(900)-l oli lämmastiku isothermi põhjal arvutatud mikropooride ruumala 1,3 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> (Tabel 3) ning aktivatsioonienergia 1,03 kJ·mol<sup>-1</sup> (Tabel 4). Siin töös uuritud C-Mo<sub>2</sub>C(900) on võrreldav kirjanduses uuritud PFAC ja UMC-ga - tema mikropooride ruumala on kõige suurem ning vesiniku liikumine selle materjali mikropoorides on kõige rohkem piiratud, st vesinik ei desorbeeru sellelt materjalilt nii lihtsalt kui PFAC-lt ja UMC-lt.

## Kokkuvõte

Selles töös uuriti molübdeenkarbiidist ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) temperatuuridel 600 °C kuni 1000 °C sünteesitud süsinikmaterjalide poorset struktuuri. Selle jaoks mõõdeti nelja erineva gaasiga isotermid, mille põhjal arvutati eripind ja poorijaotus.  $\text{Mo}_2\text{C}$ -st temperatuuril 900 °C sünteesitud süsinikmaterjaliga (ehk  $\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$ ) viidi läbi kvaasielastse neutronhajumise (QENS) mõõtmine, et uurida sellel materjalil adsorbeerunud vesiniku difusiooniprotsessi parameetreid.

Süsinikmaterjalide seeria eripindade ja poorijaotuste arvutamiseks tehti gaasisorptsiooni analüüs. Selle jaoks mõõdeti lämmastiku, argooni, süsihappegaasi ja vesiniku adsorptsiooniisotermid, mille põhjal arvutati materjalide eripinnad ja pooride suurusjaotused. Erinevate gaasidega adsorptsiooniisotermide mõõtmised erinevad teineteisest mõõtmistingimuste poolest, mistõttu annavad nad materjali poorsuse kohta mõnevõrra erinevat, kuid täiendavat informatsiooni. Gaasisorptsiooni analüüsil selgus, et sünteesitemperatuuri tõustes  $\text{Mo}_2\text{C}$ -st sünteesitud süsinikmaterjalide eripinnad ja mikropooride osakaal vähenevad.  $\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$ -l, mille QENS mõõtmise tulemusi analüüsiti, on uuritud materjalide seerias pinnal adsorbeerunud vesiniku kogused ja pooride suurus keskmise väärtusega.

$\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$ -ga viidi läbi QENS mõõtmine kolme erineva vesiniku kogusega (3, 18 ning 120  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ja kuuel erineval temperatuuril (vahemikus 50 K kuni 100 K). Saadud tulemuste põhjal arvutati Singwi-Sjölander'i hüppe difusiooni mudelit ja Arrheniuse võrrandit kasutades vesiniku difusiooniprotsessi  $\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$ -s iseloomustavad parameetrid – difusioonikoefitsient ( $D$ ), difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ( $E_a$ ) ja maksimaalne difusioonikoefitsient ( $D_0$ ).

QENS mõõtmise tulemustest on näha, et mida suurem on temperatuur, seda suurem on vesiniku difusioonikoefitsient, st vesinik muutub temperatuuri suurenedes liikuvamaks. Madalal temperatuuril (50 K) vesiniku difusioonikoefitsient adsorbeerunud vesiniku kogusest ei sõltu, sest vesinik võib olla poorides veeldunud. Kui temperatuur suureneb 50 K-lt 70 K-ni, siis vesiniku liikuvus suureneb, aga temperatuuri edasisel suurenemisel suureneb desorbeerunud vesiniku osakaal. Kui  $\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$ -l adsorbeerunud vesiniku kogus kasvab (3 vs 18  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), siis  $E_a$  suureneb ehk difusiooniprotsessi toimumiseks on vaja ületada suurem energeetiline barjäär. Lisaks suureneb ka  $D_0$ , mis tähendab, et adsorbeerunud vesiniku koguse suurenemisel vesiniku liikuvus suureneb. Suurtel vesiniku kogustel (18 ja 120  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $E_a$  ja  $D_0$  enam  $\text{C-Mo}_2\text{C}(900)$ -l

märgatavalt vesiniku kontsentratsioonist proovi keskkonnas ei sõltu, sest materjal on saavutanud maksimaalse täitumisastme.

C-Mo<sub>2</sub>C(900) difusiooniparameetrid on võrreldavad varem QENS meetodiga uuritud süsinikmaterjalide difusiooniparameetritega. Tulevikus on plaanis QENS-i mõõtmised läbi viia ka teiste katseseerias sünteesitud Mo<sub>2</sub>C-st materjalidega, et määrata usaldusväärselt nende materjalide poorsuse mõju vesiniku hoiustamise võimele.

## Kasutatud kirjandus

- [1] E. Masika and R. Mokaya, “Hydrogen Storage in High Surface Area Carbons with Identical Surface Areas but Different Pore Sizes: Direct Demonstration of the Effects of Pore Size,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 49, pp. 25734–25740, Dec. 2012.
- [2] H. G. Schimmel, G. J. Kearley, M. G. Nijkamp, C. T. Visser, K. P. de Jong, and F. M. Mulder, “Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures: Comparison of Nanotubes, Fibers, and Coals,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 9, no. 19, pp. 4764–4770, Oct. 2003.
- [3] H. Marsh and F. R. Reinoso, *Activated Carbon*. London: Elsevier, 2006.
- [4] A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, and E. Lust, “Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide,” *Carbon*, vol. 47, no. 1, pp. 23–29, Jan. 2009.
- [5] A. C. Dillon and M. J. Heben, “Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future,” *Appl. Phys. A*, vol. 72, no. 2, pp. 133–142, Feb. 2001.
- [6] “DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles,” *Energy.gov*. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. [Accessed: 30-May-2019].
- [7] G. Yushin, R. Dash, J. Jagiello, J. E. Fischer, and Y. Gogotsi, “Carbide-Derived Carbons: Effect of Pore Size on Hydrogen Uptake and Heat of Adsorption,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 2288–2293, 2006.
- [8] P. W. Atkins and J. De Paula, *Physical chemistry*. New York: W. H. Freeman and Co., 2010.
- [9] J. P. Embs, F. Juranyi, and R. Hempelmann, “Introduction to Quasielastic Neutron Scattering,” *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 224, no. 1–2, pp. 5–32, Feb. 2010.
- [10] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [11] J. Jagiello and M. Thommes, “Comparison of DFT characterization methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions,” *Carbon*, vol. 42, no. 7, pp. 1227–1232, Jan. 2004.
- [12] R. Pynn, “Neutron Scattering - a Primer,” *Los Alamos Sci.*, vol. 19, p. 33, 1990.



- [13] V. Cristiglio, G. J. Cuello, and M. Jiménez-Ruiz, “2.13 - Neutron Scattering,” in *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, J. L. Atwood, Ed. Oxford: Elsevier, 2017, pp. 263–288.
- [14] P. Flewitt and R. Wild, *Physical Methods for Materials Characterisation*, 2nd ed. Bristol: Insitute of Physics Publishing, 2003.
- [15] T. Brückel and Forschungszentrum Jülich, Eds., *Neutron scattering: lectures of the JCNS laboratory course held at Forschungszentrum Jülich and the research reactor FRM II of TU Munich*. Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2010.
- [16] V. G. Sakai, “Quasi-Elastic Neutron Scattering,” p. 39.
- [17] R. Mukhopadhyay and S. Mitra, “Molecular diffusion and confinement effect: Neutron scattering study,” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 732–740, Oct. 2006.
- [18] F. González Sánchez, F. Jurányi, T. Gimmi, L. Van Loon, T. Unruh, and L. W. Diamond, “Translational diffusion of water and its dependence on temperature in charged and uncharged clays: A neutron scattering study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 17, p. 174706, Nov. 2008.
- [19] F. Volino, J.-C. Perrin, and S. Lyonnard, “Gaussian Model for Localized Translational Motion: Application to Incoherent Neutron Scattering,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 23, pp. 11217–11223, Jun. 2006.
- [20] C. T. Chudley and R. J. Elliott, “Neutron Scattering from a Liquid on a Jump Diffusion Model,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 77, no. 2, pp. 353–361, Feb. 1961.
- [21] P. L. Hall and D. K. Ross, “Incoherent neutron scattering functions for random jump diffusion in bounded and infinite media,” *Mol. Phys.*, vol. 42, no. 3, pp. 673–682, Feb. 1981.
- [22] K. S. Singwi and A. Sjölander, “Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering,” *Phys. Rev.*, vol. 119, no. 3, pp. 863–871, Aug. 1960.
- [23] C. I. Contescu, D. Saha, N. C. Gallego, E. Mamontov, A. I. Kolesnikov, and V. V. Bhat, “Restricted dynamics of molecular hydrogen confined in activated carbon nanopores,” *Carbon*, vol. 50, no. 3, pp. 1071–1082, märts 2012.
- [24] E. Bahn *et al.*, “Diffusion of molecular hydrogen in carbon aerogel,” *Carbon*, vol. 98, pp. 572–581, märts 2016.
- [25] J. P. Olivier, “Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory,” *J. Porous Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 9–17, Jul. 1995.

- [26] J. Jagiello, C. Ania, J. B. Parra, and C. Cook, “Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>,” *Carbon*, vol. 91, pp. 330–337, Sep. 2015.
- [27] R. Evans, U. M. B. Marconi, and P. Tarazona, “Fluids in narrow pores: Adsorption, capillary condensation, and critical points,” *J. Chem. Phys.*, vol. 84, no. 4, pp. 2376–2399, Feb. 1986.
- [28] P. Valk *et al.*, “Structure and stability of partially chlorinated molybdenum carbide composite materials synthesised via high temperature chlorination,” *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 337–345, Feb. 2016.
- [29] M. Telling, *QENS Data Analysis*, 1st ed. Rome, 2014.
- [30] O. Arnold *et al.*, “Mantid—Data analysis and visualization package for neutron scattering and  $\mu$  SR experiments,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 764, pp. 156–166, Nov. 2014.

## Gas sorption analysis of Mo<sub>2</sub>C derived carbon materials and quasi-elastic neutron scattering study of hydrogen diffusion

The porous structure of five Mo<sub>2</sub>C derived carbons, synthesized at fixed temperatures from 600 °C to 1000 °C, was investigated with gas sorption analysis. Isotherms were measured with four different gases (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>) and specific surface areas and pore size distributions were calculated. Hydrogen diffusion in Mo<sub>2</sub>C derived carbon synthesized at 900 °C (denoted as C-Mo<sub>2</sub>C(900)) was investigated with quasi-elastic neutron scattering (QENS).

Gas adsorption isotherms measured with different gases (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>) differ in measurement conditions and provide somewhat different information about the porous structure. As the main result, it was concluded that with the increase in synthesis temperature of carbon, the specific surface area and the volume of micropores decreases. The QENS experiment was conducted on C-Mo<sub>2</sub>C(900), which has an average micropore volume compared to the other characterized carbon materials.

The QENS experiment was conducted on C-Mo<sub>2</sub>C(900) with three different hydrogen amounts (3, 18 and 120 mmol·g<sup>-1</sup>) and at six different temperatures (ranging from 50 K to 100 K). Using the jump diffusion model by Singwi-Sjölander and the Arrhenius type equation, diffusion coefficient ( $D$ ), activation energy ( $E_a$ ) and maximal diffusion coefficient ( $D_0$ ) values were calculated.

It was seen that if the adsorption temperature increases, the diffusion coefficient also increases, i.e. hydrogen becomes more mobile. At low temperatures (near and below 50 K) the diffusion coefficients do not depend on the amount of hydrogen because hydrogen is liquefied in the pores. When the temperature increases from 50 K to 70 K, the mobility of hydrogen increases. At higher temperatures hydrogen tends to desorb from the material. When hydrogen amount is relatively low and increases from 3 mmol·g<sup>-1</sup> to 18 mmol·g<sup>-1</sup>, then  $E_a$  and  $D_0$  also increase. Thus, in order to the diffusion process to occur, a greater energetic barrier needs to be exceeded. If hydrogen amounts are relatively high (18 mmol·g<sup>-1</sup> and 120 mmol·g<sup>-1</sup>), then  $E_a$  and  $D_0$  do not depend on hydrogen amount because the material is saturated with hydrogen.

C-Mo<sub>2</sub>C(900) diffusion parameters are comparable to diffusion parameters of other carbon materials obtained from QENS experiments. QENS measurements are planned to be

conducted on the series of Mo<sub>2</sub>C derived carbons in order to analyse the impact of the porous structure of the materials on hydrogen storage.

## **Tänu sõnad**

Täna oma juhendajaid Riinu Härmast ja Rasmus Palmi, süsinikmaterjalide sünteesijaid Maarja Paalot ja Indrek Tallot ning kvaasielastse neutronhajumise eksperimendi läbiviijaid Heisi Kurigit ja Veronika Grzimekit. Täna füüsikalise keemia professorit Enn Lusti ja töökollektiivi hea nõu ja toetuse eest.

Täna Helmholtz Zentrumbi, kus viidi läbi kvaasielastse neutronhajumise katse.

Täna Teadus- ja Haridusministeeriumi rahalise toetuse eest projektist SLTKT16432T "Eesti osalemine ESS instrumentide kavandamisel, projekteerimisel ja ehitamisel ning rakendamisel teaduslikeks uuringuteks (1.09.2015–31.08.2022)".

## Lisad

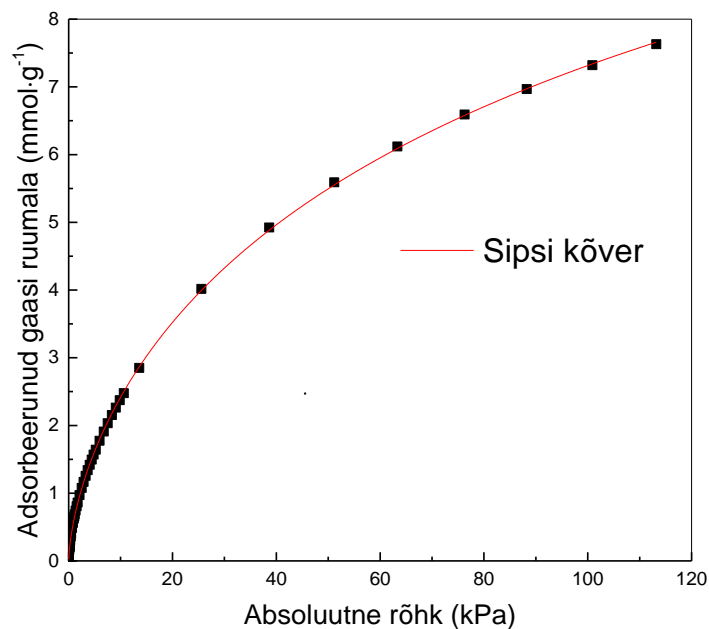
### Lisa 1. Vesiniku laadismirõhule vastava adsorbeerunud vesiniku koguse arvutamine

Kvaasielastse neutronhajumise katses juhiti uuritavale proovile vesinikku peale erinevatel laadimisrõhkudel. Laadimisrõhule vastava vesiniku koguse arvutamiseks kasutati Sipsi võrrandit (võrrand L1) [L1].

$$c_{\text{H}_2,\text{ads}} = c_{\text{H}_2,\text{kü}} \cdot \frac{(b \cdot p)^{1/n}}{1 + (b \cdot p)^{1/n}}, \quad (\text{L1})$$

kus  $c_{\text{H}_2,\text{ads}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) on adsorbeerunud vesiniku kogus,  $c_{\text{H}_2,\text{kü}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) on küllastusel adsorbeerunud vesiniku kogus,  $b$  ( $\text{Pa}^{-1}$ ) on adsorptsiooni tasakaalukonstant,  $p$  (Pa) on rõhk ja  $n$  (ühikuta suurus) on süsteemi heterogeensust iseloomustav parameeter.

Vesiniku laadimisrõhule vastava summaarse vesiniku koguse arvutamiseks lähendati Sipsi võrrandit C-Mo<sub>2</sub>C(900) vesiniku isothermile (joonis L1).



**Joonis L1.** Mo<sub>2</sub>C-st 900 °C juures sünteesitud süsiniku vesiniku isothermi (märgitud punktidega) ja Sipsi võrrandi lähendamisel saadud kõver.

C-Mo<sub>2</sub>C(900) vesiniku isothermi ja Sipsi võrrandi lähendamisel saadud kõvera tulemusena arvutati parameetrid, milleks olid  $c_{\text{H}_2,\text{kü}} = 17,29 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $b = 0,0062 \text{ kPa}^{-1}$  ja  $n = 1,53$ . Proovi

mass neutronhajumise eksperimendis oli  $m = 0,3541$  g ja vaba ruumala proovihoidjas  $V_v = 0,0241$  dm<sup>3</sup>. Adsorbeerunud vesiniku koguse  $c_{H_2,ads}$  arvutamiseks kasutati Sipsi võrrandit (võrrand L1), vesiniku tihedus  $\rho_{H_2}$  konstantsel temperatuuril  $T = 77$  K ja erinevatel rõhkudel võeti andmebaasist NIST [L2], vaba (adsorbeerumata) vesiniku kogus  $c_{H_2,v}$  arvutati võrrandi L2 põhjal.

$$c_{H_2,v} = \rho_{H_2} \cdot V_v \quad (L2)$$

Summaarne vesiniku kogus materjalis  $c_{H_2}$  arvutati võrrandi L3 järgi.

$$c_{H_2} = \frac{c_{H_2,v} + c_{H_2,ads}}{m} \quad (L3)$$

**Tabel L1.** Vesiniku laadimisrõhkude põhjal arvutatud summaarsed vesiniku kogused.

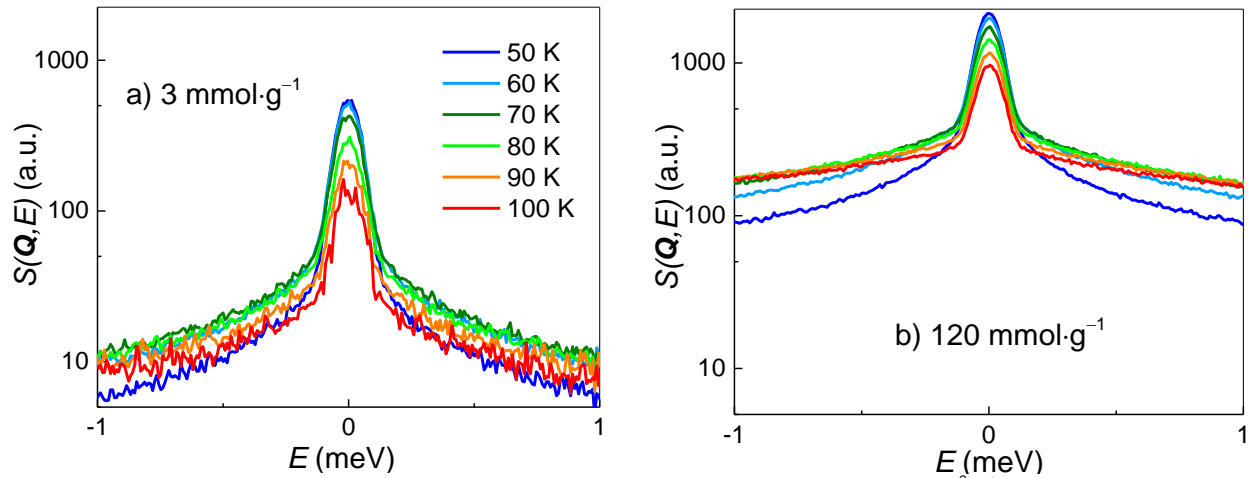
$p$ (kPa)	$c_{H_2,ads}$ (mmol)	$\rho_{H_2}$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	$c_{H_2,v}$ (mmol)	$c_{H_2}$ (mmol·g <sup>-1</sup> )
8,6	0,79	0,01	0,32	3
100	2,59	0,16	3,77	18
1000	4,70	1,59	38,24	120

$p$  (kPa) on vesiniku laadimisrõhk,  $c_{H_2,ads}$  (mmol) on materjalil adsorbeerunud vesiniku kogus,  $\rho_{H_2}$  (mol·dm<sup>-3</sup>) on vesiniku tihedus kui  $T = 77$  K,  $c_{H_2,v}$  (mmol) on vaba (adsorbeerumata) vesiniku kogus ja  $c_{H_2}$  (mmol·g<sup>-1</sup>) on summaarne vesiniku kogus.

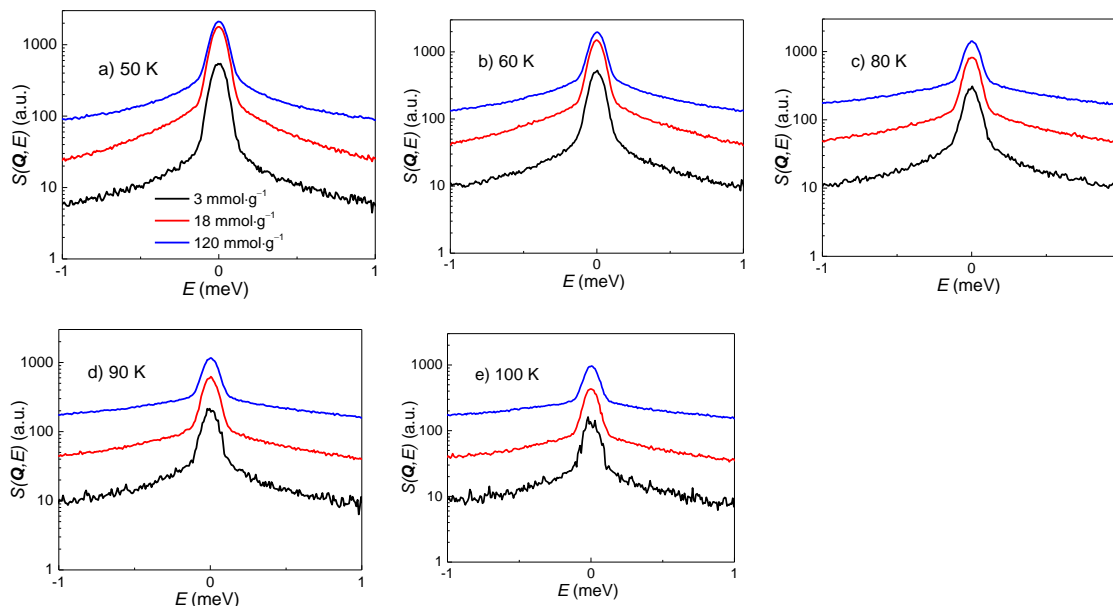
[L1] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.

[L2] “Thermophysical Properties of Fluid Systems.” [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. [Accessed: 22-May-2019].

**Lisa 2. Vesinikult mõõdetud dünaamilised struktuurifaktorid erinevatel temperatuuridel ja vesiniku kogusel**



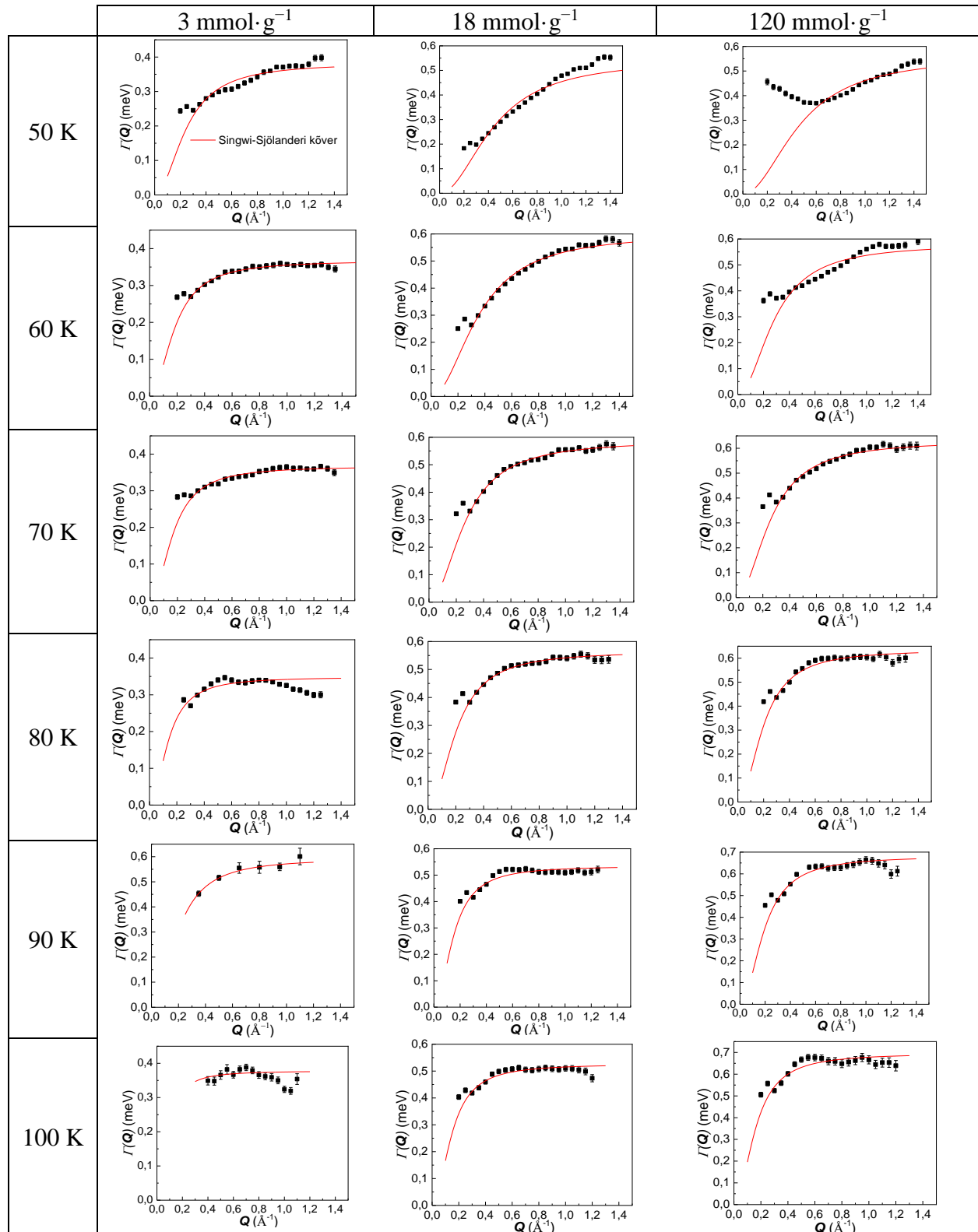
**Joonis L2.** Vesinikult mõõdetud dünaamilised struktuurifaktorid  $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  temperatuuridel 50-100 K konstantsel summaarsel vesiniku kogusel a)  $3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ja b)  $120 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Joonis L3.** Vesinikult mõõdetud dünaamilised struktuurifaktorid  $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  summaarsel vesiniku kogusel  $3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ja  $120 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (märgitud joonisel) ning temperatuuridel a) 50 K, b) 60 K, c) 80 K, d) 90 K ja e) 100 K.



**Lisa 3. Lorentzi jaotuse poollaiuse poolal kõrgusel ehk  $I(Q)$  ja Singwi-Sjöländeri mudeli lähendamisel saadud kõverad temperatuuridel 50 - 100 K erinevatel vesiniku kogustel**



**Tabel L2.** Mo<sub>2</sub>C-st 900 °C juures sünteesitud süsiniku Singwi-Sjölanderi mudeli põhjal arvutatud parameetrid erinevate vesiniku koguste ja temperatuuride korral.

Vesiniku kogus		50 K	60 K	70 K	80 K	90 K	100 K
3 mmol·g <sup>-1</sup>	$\tau$	2,17±0,03	2,30±0,03	2,21±0,02	2,28±0,02	2,22±0,03	2,15±0,05
	$l$	7,10±0,22	8,98±0,24	9,76±0,24	11,56±0,36	12,62±0,57	14,66±1,26
	$D$	3,87±0,20	5,85±0,26	7,20±0,30	9,76±0,53	11,96±0,95	16,66±2,58
18 mmol·g <sup>-1</sup>	$\tau$	1,21±0,04	1,10±0,01	1,12±0,01	1,16±0,01	1,22±0,01	1,24±0,01
	$l$	4,45±0,19	5,63±0,10	7,43±0,09	9,59±0,12	12,88±0,81	13,19±0,57
	$D$	4,27±0,21	6,96±0,46	7,66±0,20	9,66±0,31	10,23±0,36	11,67±0,76
120 mmol·g <sup>-1</sup>	$\tau$	1,19±0,03	1,13±0,03	1,05±0,01	1,02±0,01	0,96±0,01	0,93±0,02
	$l$	4,27±0,21	6,96±0,46	7,66±0,20	9,66±0,31	10,23±0,36	11,67±0,76
	$D$	3,86±0,31	10,83±1,23	14,20±0,62	23,07±1,30	27,61±1,73	37,18±4,36

$\tau$  (ps) on paigalolekuaeg,  $l$  (Å) on molekuli hüppe pikkus ja  $D$  (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)·10<sup>-8</sup> on difusioonikoefitsient.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Miriam Koppel,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Mo<sub>2</sub>C-st sünteesitud süsinike karakteriseerimine gaasisorptsiooni analüüsiga ja vesiniku difusiooni uurimine kvaasielastse neutronhajumise meetodiga“,

mille juhendajad on Riinu Härmas ja Rasmus Palm,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Miriam Koppel*  
**31.05.2019**